

A3

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-097323

(43)Date of publication of application : 02.04.2002

(51)Int.Cl.

C08L 23/12  
C08F 4/645  
C08J 3/24  
C08J 5/00  
C08K 3/30  
C08K 5/14  
C08L 23/14

(21)Application number : 2000-285286

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 20.09.2000

(72)Inventor : MORI RYOJI  
KUROIWA YOSHINORI  
TAKIMOTO KAZUYUKI  
KIZU KOICHI

## (54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND MOLDING MADE THEREFROM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic resin composition excellent in the balance between heat resistance, abrasion resistance and flexibility and transparency, and to provide molding made from the composition.

SOLUTION: This thermoplastic resin composition is obtained by crosslinking a propylene-based resin composition comprising (i) 1-99 pt(s).wt. of a syndiotactic propylene copolymer composed of (a) 99-50 mol% of propylene unit, (b) 1-50 mol% of 2-20C olefin unit other than propylene unit and (c) 0.01-30 mol%, based on a total of 100 mol% of the (a) unit and (b) unit, of polyene unit and having substantially syndiotactic structure and (ii) 99-1 pt(s).wt. of a syndiotactic propylene polymer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

## [Claim(s)]

[Claim 1] (i) The repeat unit drawn from at least one sort of olefins chosen from the olefin of the repeat unit drawn from the (a) propylene, and carbon atomic numbers 2-20 other than the (b) propylene, (c) It consists of a repeat unit drawn from at least one sort of polyenes chosen from conjugate polyene and disconjugate polyene. When the total quantity of the aforementioned (a) unit and the (b) unit is made into 100-mol %, the aforementioned (a) unit is included in % of the amount of 99 - 50 mols. Include the aforementioned (b) unit in % of the amount of 1 - 50 mols, and the aforementioned (c) unit is included in % of the amount of 0.01 - 30 mols to total quantity % of 100 mols of the aforementioned (a) unit and the (b) unit. And the syndiotactic propylene copolymer which is syndiotactic structure substantially, (ii) It consists of a syndiotactic propylene polymer. Said syndiotactic propylene copolymer (i) 1 - 99 weight section, The thermoplastics constituent characterized by coming to construct a bridge over the propylene system resin constituent which contains said syndiotactic propylene polymer (ii) in the amount of 99 - 1 weight section (however, (i)+(ii)=100 weight section).

[Claim 2] (i) The repeat unit drawn from at least one sort of olefins chosen from the olefin of the repeat unit drawn from the (a) propylene, and carbon atomic numbers 2-20 other than the (b) propylene, (c) It consists of a repeat unit drawn from at least one sort of polyenes chosen from conjugate polyene and disconjugate polyene. When the total quantity of the aforementioned (a) unit and the (b) unit is made into 100-mol %, the aforementioned (a) unit is included in % of the amount of 99 - 50 mols. Include the aforementioned (b) unit in % of the amount of 1 - 50 mols, and the aforementioned (c) unit is included in % of the amount of 0.01 - 30 mols to total quantity % of 100 mols of the aforementioned (a) unit and the (b) unit. And the syndiotactic propylene copolymer which is syndiotactic structure substantially, (ii) The bridge formation object with which it comes to construct a bridge over the propylene system resin constituent which consists of a syndiotactic propylene polymer, (ii) Consist of a syndiotactic propylene polymer and it converts into the syndiotactic propylene copolymer (i) and syndiotactic propylene polymer (ii) before bridge formation. The thermoplastics constituent characterized by containing 1 - 99 weight section and said syndiotactic propylene polymer (ii) for said syndiotactic propylene copolymer (i) in the amount of 99 - 1 weight section (however, (i)+(ii)=100 weight section).

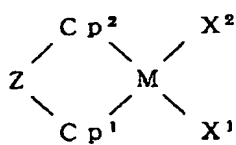
[Claim 3] The repeat unit drawn from at least one sort of olefins chosen from the olefin of the repeat unit drawn from the (a) propylene, and carbon atomic numbers 2-20 other than the (b) propylene, (i') (c) It consists of a repeat unit drawn from at least one sort of polyenes chosen from conjugate polyene and disconjugate polyene. When the total quantity of the aforementioned (a) unit and the (b) unit is made into 100-mol %, the aforementioned (a) unit is included in % of the amount of 99 - 50 mols. Include the aforementioned (b) unit in % of the amount of 1 - 50 mols, and the aforementioned (c) unit is included in % of the amount of 0.01 - 30 mols to total quantity % of 100 mols of the aforementioned (a) unit and the (b) unit. And the bridge formation object with which it comes to construct a bridge over the syndiotactic propylene copolymer (i) which is syndiotactic structure substantially, (ii) It consists of a syndiotactic propylene polymer. Said bridge formation object (i') 1 - 99 weight section, The thermoplastics constituent characterized by containing said syndiotactic propylene polymer (ii) in the amount of 99 - 1 weight section (however, (i')+(ii)=100 weight section).

[Claim 4] The thermoplastics constituent according to claim 1 to 3 to which the above-mentioned bridge formation was performed according to electron ray bridge formation under existence of a cross linking agent.

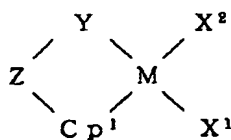
[Claim 5] The thermoplastics constituent according to claim 1 to 4 whose molecular weight distribution which the limiting viscosity which said syndiotactic propylene copolymer (i) measured in the 135-degree C decalin is in the range of 0.01 - 10 dl/g, and were searched for with gel permeation chromatography are four or less and whose glass transition temperature is 30 degrees C or less.

[Claim 6] The transition metal complex by which said syndiotactic propylene copolymer (i) is expressed with the (A) following general formula (I) or (II), (B) (B-1) The compound which reacts with the transition metals M under above (A), and forms the complex of ionicity, (B-2) An organic aluminum oxy compound and (B-3) thermoplastics constituent according to claim 1 to 5 obtained under at least one existence of a catalyst system which consists of at least one sort of compounds chosen from an organoaluminium compound;

[Formula 1]



(I)



(II)

(M shows Ti, Zr, Hf, Rn, Nd, Sm, or Ru among a formula (I) and (II).)  $Cp^1$  and  $Cp^2$  show the cyclopentadienyl group which is carrying out the pi bond to M, an indenyl group, fluorenyl groups, or those derivative radicals.  $X^1$  and  $X^2$  an anionic ligand or a neutral Lewis base ligand is shown,  $Y$  is a ligand containing a nitrogen atom, an oxygen atom, the Linn atom, or a sulfur atom, and  $Z$  shows the radical containing C, O, B, S, germanium, Si, Sn atoms, or these atoms.

[Claim 7] The Plastic solid characterized by consisting of a thermoplastics constituent according to claim 1 to 6.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the Plastic solid which will become a thermoplastics constituent and from now on.

[0002]

[Background of the Invention] Since thermoplastics, such as polyolefine, polyester, a polyamide, and polyacetal, has the outstanding workability, chemical resistance, the electrical property, the mechanical property, etc., it is processed into an injection-molded product, a blow molding article, a film, a sheet, etc., and is used for various applications. However, depending on an application, flexibility, an adhesive property, abrasion resistance, etc. may not be able to say that it is enough.

[0003] As thermoplastics which has flexibility, syndiotactic polypropylene, diene system rubber, ethylene, alpha olefin diene copolymerization rubber, etc. are known. It is known that syndiotactic polypropylene will be obtained by low temperature polymerization under existence of the catalyst which consists of a vanadium compound, the ether, and organic aluminum. however, an original SHINJIO tuck with that syndiotacticity low [ the polymer obtained by this approach ] — it was hard to say that it has the tick property. moreover, the bottom of existence of the catalyst which high polypropylene of tacticity with which a SHINJIO tuck tick pentad molar fraction exceeds 0.7 becomes from the transition metal catalyst which has an unsymmetrical ligand, and aluminosilane — \*\*\*\*\* — things were discovered for the first time by J.A.Ewen and others (J. Am.Chem.Soc., 1988 and 110, 6255-6256). the polymer obtained by the above-mentioned J.A.Ewen's and others approach — syndiotacticity — high — isotactic polypropylene — ERASU — although it had the tick property, when it was going to use for the field for which an elasticity vinyl chloride, vulcanized rubber, etc. are used by making this into an elasticity molding material, the flexibility or rubber elasticity, and a mechanical strength were not enough.

[0004] As an example of representation of diene system rubber, natural rubber (NR), polyisoprene rubber (IR), a styrene butadiene rubber (SBR), nitrile rubber (NBR), hydrogenated nitrile rubber, etc. are mentioned. Among these diene system rubber, since natural rubber (NR), polyisoprene rubber (IR), a styrene butadiene rubber (SBR), and butadiene rubber (BR) are excellent in properties, such as workability and reinforcement, they are widely used for the application of a tire, autoparts, a common industrial part, etc. However, since these diene system rubber is inferior to weatherability and ozone resistance, it has the problem that the life cycle is short.

[0005] Since the ethylene and alpha olefin polyene copolymer rubber represented by the ethylene propylene diene copolymer are excellent in a strength property, thermal resistance, weatherability, etc., it is widely used for the application of autoparts, industrial use rubber components, electric insulation material, an engineering-works building-materials supply, etc. However, since it is inferior to thermal resistance, abrasion resistance, etc., there is a problem that it is restricted to an application.

[0006] There is a problem to which isotactic polypropylene etc. is blended with, and abrasion resistance still has the room of an improvement, and a moldability, especially a fluidity fall although the technique of having constructed the bridge over ethylene propylene diene copolymer rubber enough, and making this constituent it is reported in order to solve the above-mentioned problem and thermal resistance and the flexibility of the moldings which consists of a resin constituent obtained by this approach are to some extent good.

[0007] As a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly in view of such a situation, the thermoplastics constituent containing the bridge formation object of a specific syndiotactic propylene copolymer is [0008] which finds out excelling in thermal resistance, abrasion resistance, flexibility, and transparency, and came to complete this invention.

[Objects of the Invention] This invention aims at offering the resin ingredient and Plastic solid which were excellent in thermal resistance and wear-resistant and flexible balance, and were excellent in transparency.

[0009]

[Summary of the Invention] The repeat unit to which the thermoplastics constituent concerning this invention is led from the (i) and (a) propylene, (b) The repeat unit drawn from at least one sort of olefins chosen from the olefin of carbon atomic numbers 2-20 other than a propylene, (c) It consists of a repeat unit drawn from at least one sort of polyenes chosen from conjugate polyene and disconjugate polyene. When the total quantity of the aforementioned (a) unit and the (b) unit is made into 100-mol %, the aforementioned (a) unit is included in % of the amount of 99 - 50 mols. Include the aforementioned (b) unit in % of the amount of 1 - 50 mols, and the aforementioned (c) unit is included in % of the amount of 0.01 - 30 mols to total quantity % of 100 mols of the aforementioned (a) unit and the

(b) unit. And the syndiotactic propylene copolymer which is syndiotactic structure substantially, (ii) It consists of a syndiotactic propylene polymer. Said syndiotactic propylene copolymer (i) 1 - 99 weight section, It is characterized by coming to construct a bridge over the propylene system resin constituent which contains said syndiotactic propylene polymer (ii) in the amount of 99 - 1 weight section (however, (i)+(ii)=100 weight section).

[0010] The thermoplastics constituent concerning other modes of this invention (i) The bridge formation object with which it comes to construct a bridge over the propylene system resin constituent which consists of a syndiotactic propylene copolymer and a (ii) syndiotactic propylene polymer, (ii) Consist of a syndiotactic propylene polymer and it converts into the syndiotactic propylene copolymer (i) and syndiotactic propylene polymer (ii) before bridge formation. It is characterized by containing 1 - 99 weight section and said syndiotactic propylene polymer (ii) for said syndiotactic propylene copolymer (i) in the amount of 99 - 1 weight section (however, (i)+(ii)=100 weight section).

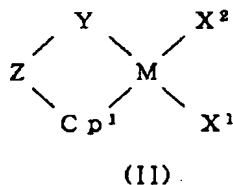
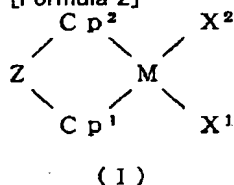
[0011] other voice of this invention — the thermoplastics constituent applied like consists of a bridge formation object with which it comes to construct a bridge over a syndiotactic (i') propylene copolymer (i), and a (ii) syndiotactic propylene polymer, and is characterized by containing 1 - 99 weight section and said syndiotactic propylene polymer (ii) for said bridge formation object (i') in the amount of 99 - 1 weight section (however, (i')+(ii) = 100 weight section).

[0012] It is desirable that the above-mentioned bridge formation was performed to the bottom of existence of a cross linking agent in this invention, and it is also desirable to have been carried out according to electron ray bridge formation. The molecular weight distribution which the limiting viscosity which said syndiotactic propylene copolymer (i) measured in the 135-degree C decalin is in the range of 0.01 - 10 dl/g in this invention, and were searched for with gel permeation chromatography are four or less, and it is desirable that glass transition temperature is 30 degrees C or less.

[0013] Moreover, the transition metal complex by which said syndiotactic propylene copolymer (i) is expressed with the (A) following general formula (I) or (II), (B) (B-1) The compound which reacts with the transition metals M under above (A), and forms the complex of ionicity, (B-2) It is desirable to be obtained under at least one existence of a catalyst system which consists of organic aluminum oxy compounds and (B-3) at least one sort of compounds chosen from an organoaluminium compound.

[0014]

[Formula 2]



[0015] (M shows Ti, Zr, Hf, Rn, Nd, Sm, or Ru among a formula (I) and (II).) Cp1 and Cp2 show the cyclopentadienyl group which is carrying out the pi bond to M, an indenyl group, fluorenyl groups, or those derivative radicals. X1 and X2 an anionic ligand or a neutral Lewis base ligand is shown, Y is a ligand containing a nitrogen atom, an oxygen atom, the Lynn atom, or a sulfur atom, and Z shows the radical containing C, O, B, S, germanium, Si, Sn atoms, or these atoms.

The Plastic solid concerning this invention is characterized by consisting of the above-mentioned thermoplastics constituent.

[0016] The thermoplastics constituent concerning this invention is excellent in thermal resistance, abrasion resistance, and flexibility balance, and excellent also in transparency.

[0017]

[Detailed Description of the Invention] The Plastic solid which becomes hereafter the thermoplastics constituent concerning this invention and after this is explained concretely. In the thermoplastics constituent concerning this invention, a syndiotactic propylene copolymer (i), The thing and syndiotactic propylene copolymer (i) with which it comes to construct a bridge over the propylene system resin constituent which consists of a syndiotactic propylene polymer (ii), The bridge formation object with which it comes to construct a bridge over the propylene system resin constituent which consists of a syndiotactic propylene polymer (ii), There are some which serve as what consists of a syndiotactic propylene polymer (ii), and a bridge formation object (i') with which it comes to construct a bridge over a syndiotactic propylene copolymer (i) from a syndiotactic propylene polymer (ii).

[0018] (i) The syndiotactic propylene copolymer (i) used by syndiotactic propylene copolymer this invention consists of a repeat unit drawn from at least one sort of olefins chosen from the olefin of the repeat unit drawn from the (a) propylene, and carbon atomic numbers 2-20 other than the (b) propylene, and a repeat unit drawn from at least one sort of polyenes chosen from (c) conjugate polyene and disconjugate polyene.

[0019] The aforementioned (b) unit Ethylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 1-octene, A 3-methyl-1-butene, 1-decene, 1-dodecen, 1-tetra-dodecen, The alpha olefin of the shape of a straight chain, such as 1-hexa decene, 1-octadecene, and 1-ray KOSEN, and the letter of branching: Cyclopentene, A cyclo heptene, norbornene, 5-ethyl-2-norbornene, tetracyclo dodecen, 2-ethyl - 1, 4, 5, 8-dimethano - It is the repeat unit drawn from at least one sort of olefins chosen from the olefin of the carbon atomic numbers 2-20 except propylenes, such as annular olefins, such as 1, 2, 3, 4,a [ 4 ], 5, 8, and 8a-

octahydronaphthalene.

[0020] It is desirable that it is the repeat unit drawn from at least one sort of olefins as which the (b) unit is chosen from ethylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene, and 1-decene at this invention, and it is desirable that it is the repeat unit drawn [ especially ] from ethylene or a butene. (b) Two or more sorts of units may be included.

[0021] The aforementioned (c) unit is a repeat unit drawn from at least one sort of polyenes chosen from the following conjugate polyene and disconjugate polyene. As conjugate polyene, specifically 1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 1,3-hexadiene, 1,3-heptadiene, 1,3-OKUTA diene, 1-phenyl-1,3-butadiene, the 1-phenyl-2,4-pentadiene, An isoprene, 2-ethyl-1,3-butadiene, 2-propyl-1,3-butadiene, 2-butyl-1,3-butadiene, 2-pentyl-1,3-butadiene, 2-hexyl-1,3-butadiene, 2-heptyl-1,3-butadiene, 2-octyl-1,3-butadiene, 2-phenyl-1,3-butadiene; conjugation trien, such as 1,3, and 5-hexatrien, etc. is mentioned. Among these, a butadiene, an isoprene, pentadiene, hexadiene, and OKUTA diene are desirable, and a butadiene and an isoprene are desirable at especially the point of excelling in copolymeric.

[0022] As disconjugate polyene, specifically A dicyclopentadiene, 1,4-hexadiene, The cyclo-octadiene, methylene norbornene, and ethylidene norbornene 4-methyl-1,4-hexadiene, The 5-methyl-1,4-hexadiene, 4-ethyl-1,4-hexadiene, The 5-methyl-1,4-heptadiene, 5-ethyl-1,4-heptadiene, The 5-methyl-1,5-heptadiene, the 6-methyl-1,5-heptadiene, 5-ethyl-1,5-heptadiene, the 4-methyl-1,4-OKUTA diene, The 5-methyl-1,4-OKUTA diene, 4-ethyl-1,4-OKUTA diene, 5-ethyl-1,4-OKUTA diene, the 5-methyl-1,5-OKUTA diene, The 6-methyl-1,5-OKUTA diene, 5-ethyl-1,5-OKUTA diene, 6-ethyl-1,5-OKUTA diene, the 6-methyl-1,6-OKUTA diene, The 7-methyl-1,6-OKUTA diene, 6-ethyl-1,6-OKUTA diene, The 4-methyl-1,4-nonadiene, the 5-methyl-1,4-nonadiene, 4-ethyl-1,4-nonadiene, 5-ethyl-1,4-nonadiene, The 5-methyl-1,5-nonadiene, the 6-methyl-1,5-nonadiene, 5-ethyl-1,5-nonadiene, 6-ethyl-1,5-nonadiene, The 6-methyl-1,6-nonadiene, the 7-methyl-1,6-nonadiene, 6-ethyl-1,6-nonadiene, 7-ethyl-1,6-nonadiene, The 7-methyl-1,7-nonadiene, the 8-methyl-1,7-nonadiene, 7-ethyl-1,7-nonadiene, the 5-methyl-1,4-deca diene, 5-ethyl-1,4-deca diene, the 5-methyl-1,5-deca diene, The 6-methyl-1,5-deca diene, 5-ethyl-1,5-deca diene, 6-ethyl-1,5-deca diene, the 6-methyl-1,6-deca diene, The 7-methyl-1,6-deca diene, 6-ethyl-1,6-deca diene, 7-ethyl-1,6-deca diene, the 7-methyl-1,7-deca diene, The 8-methyl-1,7-deca diene, 7-ethyl-1,7-deca diene, 8-ethyl-1,7-deca diene, the 8-methyl-1,8-deca diene, The 9-methyl-1,8-deca diene, 8-ethyl-1,8-deca diene, Nonconjugated diene, such as the 9-methyl-1 and 8-undeca diene; 6,10-dimethyl-1,5,9-undecatrien, 4,8-dimethyl-1,4,8-decatrien, 5,9-dimethyl-1,4,8-decatrien, 6,9-dimethyl-1,5,8-decatrien, 6 and 8,9-trimethyl-1,5,8-decatrien, 6-ethyl-10-methyl-1,5,9-undecatrien, the 4-ethylidene-1,6-OKUTA diene, The 7-methyl-4-ethylidene-1,6-OKUTA diene, the 4-ethylidene-8-methyl-1,7-nonadiene, The 7-methyl-4-ethylidene-1,6-nonadiene, the 7-ethyl-4-ethylidene-1,6-nonadiene, 6, the 7-dimethyl-4-ethylidene-1,6-OKUTA diene, 6, the 7-dimethyl-4-ethylidene-1,6-nonadiene, The 4-ethylidene-1,6-deca diene, the 7-methyl-4-ethylidene-1,6-deca diene, Disconjugation trien, such as the 7-methyl-6-propyl-4-ethylidene-1,6-OKUTA diene, the 4-ethylidene-1,7-nonadiene, the 8-methyl-4-ethylidene-1,7-nonadiene, the 4-ethylidene-1, and 7-undeca diene, etc. is mentioned.

[0023] Such disconjugate polyene is desirable in respect of excelling in abrasion resistance etc., when a bridge is constructed. In these, it is 5-ethylidene-2-norbornene, 5-vinyl-2-norbornene, dicyclopentadiene (DCPD), 4, and 8-dimethyl-1,4,8-decatrien (DMDT), the 4-ethylidene-8-methyl-1, and 7-nonadiene (EMND) are desirable. (c) Two or more sorts of units may be included.

[0024] the time of a syndiotactic propylene copolymer (i) making the total quantity of the (a) unit and the (b) unit 100-mol % — the (a) unit — usually — 99 — 50-mol % — desirable — 98 — 60-mol % — especially — desirable — % of the amount of 90 — 65 mols — containing — the (b) unit — usually — 1 — 50-mol % — desirable — 1 — 40-mol % — it contains in % of the amount of 5 — 35 mols still more preferably.

[0025] The bridge formation object with which it comes to construct a bridge over the syndiotactic propylene copolymer (i) which contains the (a) unit and the (b) unit in such an amount is excellent in a sex with a blemish-proof. Moreover, compatibility with a syndiotactic propylene polymer (ii) becomes good [ such a syndiotactic propylene copolymer ], and the thermoplastics constituent obtained has the inclination to demonstrate sufficient flexibility, heat-sealing nature, and shock resistance.

[0026] moreover, a syndiotactic propylene copolymer (i) — total quantity % of 100 mols of the aforementioned (a) unit and the (b) unit — receiving — the aforementioned (c) unit — usually — 0.01 — 30-mol % — desirable — 0.1 — 30-mol % — it contains in % of the amount of 0.1 — 20 mols still more preferably. It is syndiotactic structure substantially, 0.6 or more, a syndiotacticity parameter is 0.7 or more, and when the syndiotactic propylene copolymer (i) used by this invention has a syndiotacticity parameter in such range, its crystallization rate is quick and it is preferably excellent in workability. In addition, it means that a syndiotacticity parameter is 0.6 or more as it is syndiotactic structure substantially in this description.

[0027] A syndiotacticity parameter is explained here. The syndiotacticity parameter (it may be called "SP value" below) of this syndiotactic propylene copolymer (i) is called for as a ratio of the side-chain methyl group of the 2nd unit eye of the propylene unit 3 chain section which carried out the head to tail linkage on the strength (area) by 13 C-NMR spectrum and the following type (1) of a syndiotactic propylene copolymer.

[0028]

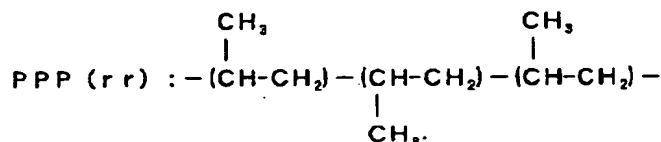
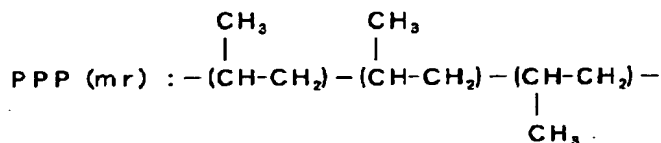
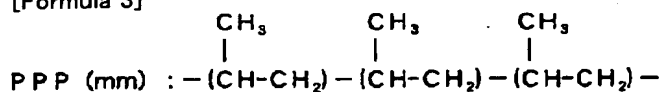
SP value = signal area [ of the third field (19.5–20.3 ppm) ] / { the signal area of the signal area + third field (19.5–20.3 ppm) of the signal area + second field (20.3–21.0 ppm) of the first field (21.0–21.9 ppm) } — (1)

PPP (mm) and the second field are shown by PPP (mr), the third field is shown for the 1st field by PPP (rr), and

these show the propylene 3 unit chain in which the following structure carried out the head to tail linkage, respectively.

[0029]

[Formula 3]



[0030] In addition, in a methyl carbon field (19–23 ppm), the side-chain methyl group peak of the propylene unit in other following chains is observed besides the side-chain methyl group of the propylene unit in the above head-to-tail-linkage propylene 3 chains. In case SP value is calculated, the peak area of the methyl group which is not based on such propylene unit 3 chain is amended as follows. In addition, P shows the repeat unit drawn from a propylene, and E shows the repeat unit drawn from ethylene.

[0031] \*\* In the 2nd field, the peak originating in the side-chain methyl group of the 2nd unit (propylene unit) eye in the PPE3 chain in which propylenes carried out the head to tail linkage is observed. It can ask for the area of this methyl group peak from the peak area of the methine group (it resonates near 30.6 ppm) of the 2nd unit in a PPE chain (propylene unit).

\*\* In the 3rd field, the peak originating in the side-chain methyl group of the 2nd unit (propylene unit) eye in EPE3 chain is observed.

[0032] It can ask for this methyl group peak area from the peak area of the methine group (it resonates near 32.9 ppm) of the 2nd unit in an EPE chain (propylene unit).

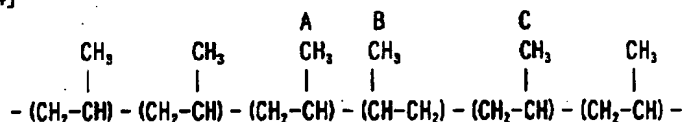
\*\* In the 2nd field and the 3rd field, the peak which originates in an ethylene ethylene random copolymer at little \*\* rare \*\*, the following substructure (i), (ii) and (iii) methyl group C in a location irregular unit as shown – E' is observed.

[0033] In the 2nd field, a methyl group C peak, a methyl group D peak, and a methyl group D' peak are observed, and a methyl group E peak and a methyl group E' peak are observed in the 3rd field. In addition, among the methyl group in a location irregular unit (i) – (iii), a methyl group A peak and a methyl group B peak are observed by 17.3 ppm and 17.0 ppm, respectively, and are not observed in the 1–3rd fields.

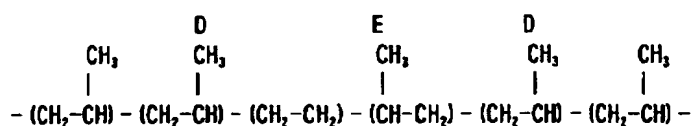
[0034]

[Formula 4]

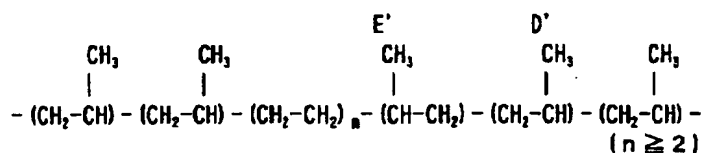
構造 (i)



構造 (ii)



構造 (iii)



[0035] It can ask for the peak area of methyl group C from the peak area of an adjoining methine group (it resonates near 31.3 ppm). It can ask for the peak area of methyl group D from one half of the sums of the peak area of the peak (near 34.3 ppm and near 34.5 ppm) based on \*\*\*\* methylene carbon of structure (ii).

[0036] It can ask for the peak area of methyl group D' from the area of the peak (near 33.3 ppm) based on the methine group which adjoins methyl group E' of structure (iii). It can ask for the peak area of methyl group E from the peak area of adjoining methine carbon (near 33.7 ppm). It can ask for the peak area of methyl group E' from the

peak area of adjoining methine carbon (near 33.3 ppm).

[0037] Therefore, it can ask for the peak area of the side-chain methyl group of the 2nd propylene unit in the propylene unit 3 chain which carried out the head to tail linkage by deducting these peak areas from the total peak area of the 2nd field and the 3rd field. In addition, each carbon peak in a spectrum can refer to reference (30 Polymer, 1350 (1989)), and can belong.

[0038] In addition, this syndiotactic structure is specifically measured as follows. That is, hexachlorobutadiene 2.0ml is made to carry out the heating dissolution of the 0.35g of the samples. After filtering this solution with a glass filter (G2), deuteration benzene 0.5ml is added and it inserts in an NMR tube with a bore of 10mm. And <sup>13</sup>C-NMR measurement is performed at 120 degrees C using a JEOL GX-500 mold NMR measuring device. The count of addition is made into 10,000 times or more.

[0039] In the desirable mode of this invention, when the content of an ethylene unit makes the total quantity of the (a) unit and the (b) unit 100-mol %, it is in the 1 - 40-mol range of %, and the (b) unit is an ethylene unit and SP value is 0.7 or more preferably 0.6 or more. As for such a syndiotactic propylene copolymer (i), it is desirable for 0.01 - 10 dl/g [eta] of limiting viscosity measured in 135-degree-C decalin to be usually in the range of 0.05 - 10 dl/g preferably. When the limiting viscosity [eta] of a syndiotactic propylene copolymer is in said within the limits, the bridge formation object of this syndiotactic propylene copolymer (i) is excellent in properties, such as weatherability, ozone resistance, heat-resistant aging nature, a low-temperature property, and dynamic fatigue-proof nature.

[0040] moreover, a syndiotactic propylene copolymer (i) — the iodine number — usually — 1-50 — it is preferably desirable 4-40, and that it is within the limits of 6-30 still more preferably. As for a syndiotactic propylene copolymer (i), it is still more desirable for 30 degrees C or less (T<sub>g</sub>) of glass transition temperature which has a single glass transition temperature and was measured with the differential scanning calorimeter (DSC) to be usually in the range of 20 degrees C or less preferably. The bridge formation object of the syndiotactic propylene copolymer (i) which has the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of a syndiotactic propylene polymer (ii) in said within the limits is excellent in damping nature, cold resistance, and a low-temperature property.

[0041] Moreover, as for a syndiotactic propylene copolymer (i), it is desirable that less than 110 degree C of T<sub>m</sub>(s) do not exist. [ the temperature (T<sub>m</sub>) of the maximum peak location in the endoergic curve of DSC ] preferably. After measurement of T<sub>m</sub> putting a sample in an aluminum pan, carrying out temperature up to 200 degrees C by part for 100-degree-C/ and holding it for 5 minutes at 200 degrees C, it is lowered to -150 degrees C by part for 10-degree-C/, and it asks for it from the endoergic curve at the time of subsequently carrying out temperature up by part for 10-degree-C/.

[0042] As for a syndiotactic propylene copolymer (i), it is [ the molecular weight distribution (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>, polystyrene conversion, M<sub>w</sub>:weight average molecular weight, M<sub>n</sub>: number average molecular weight) measured with gel permeation chromatography (GPC) ] desirable that it is 4.0 or less.

the process of a syndiotactic propylene copolymer (i) — it faces manufacturing such a syndiotactic propylene copolymer (i), and a metallocene system catalyst which is later mentioned as a catalyst is used preferably.

[0043] Moreover, in the case of manufacture of a syndiotactic propylene copolymer (i), it can replace with the above-mentioned catalyst system, and the catalyst system of a publication can also be used for JP,2-41303,A, a publication-number No. 41305 official report, JP,2-274703,A, JP,2-274704,A, JP,3-179005,A, JP,3-179006,A, JP,4-69394,A, JP,5-17589,A, or JP,8-120127,A.

[0044] The catalyst system of a publication can also specifically be used for the reference "J. Am.Chem.Soc., 1988 and 110, 6255-6256" of J.A.Ewen and others stated by the term of the above "the technological background of invention." Moreover, even if it is the thing of different structure from the compound indicated by this reference, when the homopolymer of a propylene is manufactured the SHINJIO tuck tick triad molar fraction (A. Zambelli(s) Macromolecules vol6 687(1973). this vol 8 925 (1975)) of the polymer obtained — for example It can use, if it is the catalyst system which gives the polymer with comparatively high tacticity of or more 0.5 extent, and if it considers as such a catalyst system, the catalyst system which consists of the bridge formation mold transition-metals compound and co-catalysts, such as organic aluminum, which have an unsymmetrical ligand mutually is mentioned.

[0045] As a bridge formation mold transition-metals compound which constitutes such a catalyst system and which has an unsymmetrical ligand mutually For example, the diphenylmethylen (cyclopentadienyl) (fluorenyl) hafnium dichloride indicated by the above-mentioned reference, Diphenylmethylen (cyclopentadienyl) (fluorenyl) zirconium dichloride, Isopropyl (cyclopentadienyl-1-fluorenyl) hafnium dichloride, Isopropyl (cyclopentadienyl-1-fluorenyl) zirconium dichloride, (t-butyl amide) Dimethyl (fluorenyl) silane titanium dimethyl, diphenylmethylen (cyclopentadienyl) (fluorenyl) zirconium dichloride, etc. are mentioned.

[0046] The syndiotactic propylene copolymer (i) used by this invention can be manufactured under existence of the above catalysts by carrying out a polymerization so that it may have the above properties for a propylene, at least one sort of olefins chosen from the olefin of the carbon atomic numbers 2-20 except a propylene, and at least one sort of polyenes chosen from conjugate polyene and disconjugate polyene eventually.

[0047] a polymerization — liquid phase polymerization methods, such as a suspension polymerization and solution polymerization, or a vapor-phase-polymerization method — it can carry out also in any. By the liquid phase polymerization method, inert hydrocarbon solvents, such as halogenated hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon; ethylene chloride, such as alicycle group hydrocarbon; benzene, such as aliphatic hydrocarbon; cyclopentanes, such as a propane, butane, a pentane, a hexane, a heptane, an octane, Deccan, a dodecane, and kerosene, a cyclohexane, and methylcyclopentane, toluene, and a xylene, chlorobenzene, and dichloromethane, or



such mixture, can be used as a polymerization medium, and a propylene can also be used as a solvent.

[0048] In case it enforces a suspension-polymerization method, it is desirable to usually perform -50-100 degrees C at the temperature of 0-90 degrees C preferably, and in case a polymerization enforces a solution polymerization method, it is usually desirable [ a polymerization ] to be preferably carried out at the temperature of 20-200 degrees C 0-250 degrees C. Moreover, in case a vapor-phase-polymerization method is enforced, it is usually desirable [ a polymerization ] to be preferably carried out at the temperature of 20-100 degrees C 0-120 degrees C. a polymerization — usually — ordinary pressure -10MPa — it is preferably carried out under the pressure of ordinary pressure -5MPa.

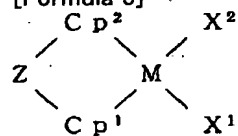
[0049] A polymerization can be performed also in which approach of a batch process, half-continuous system, and continuous system. It is also possible to divide a polymerization into two or more steps where reaction conditions differ, and to perform it furthermore. The molecular weight of the syndiotactic propylene copolymer obtained can be adjusted by making hydrogen exist in a polymerization system, or changing polymerization temperature and the polymerization pressure force.

[0050] The syndiotactic propylene copolymer (i) used by this invention They are more specifically the transition metal complex expressed with the (A) following general formula (I) or (II), and the compound (it may be called an "ionization ionicity compound" below) which reacts with the transition metals M under (B) (B-1) above (A), and forms the complex of ionicity. Under at least one existence of a catalyst system which consists of organic aluminum oxy compounds and (B-3) at least one sort of compounds chosen from an organoaluminium compound, a propylene, (B-2) Copolymerization of at least one sort of olefins chosen from the olefin of the carbon atomic numbers 2-20 except a propylene and at least one sort of polyenes chosen from conjugate polyene and disconjugate polyene is carried out, and it is obtained.

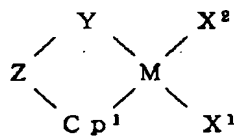
[0051] (A) The transition metal complex which forms a transition metal complex metallocene system catalyst is expressed with the following general formula (I) or (II).

[0052]

[Formula 5]



( I )



( II )

[0053] Among a formula (I), M shows Ti, Zr, Hf, Rn, Nd, Sm, or Ru, and is Ti, Zr, or Hf preferably. Cp1 and Cp2 are the cyclopentadienyl group which may differ even if mutually the same, and is carrying out the pi bond to M, an indenyl group, fluorenyl groups, or those derivative radicals. It is Cp1 when it furthermore explains in full detail. And Cp2 It is the ligand configured in transition metals M, and is the ligand which has cyclopentadienyl frames, such as a cyclopentadienyl group, an indenyl group, 4, 5 and 6, a 7-tetrahydro indenyl group, and a fluorenyl group, and the ligand which has this cyclopentadienyl frame may have substituents, such as an alkyl group, a cycloalkyl radical, a trialkylsilyl group, and a halogen atom.

[0054] Even if X1 and X2 are mutually the same, they may differ from each other, and they are an anionic ligand or a neutral Lewis base ligand. Specifically, the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-12, an alkoxy group, an aryloxy radical, a sulfonic-acid content radical (-SO3Ra, however Ra are the aryl groups permuted by an alkyl group, the alkyl group permuted by the halogen atom, the aryl group, the aryl group permuted by the halogen atom, or the alkyl group.), a halogen atom, a hydrogen atom, etc. are mentioned.

[0055] Y is a ligand containing a nitrogen atom, the Lynn atom, an oxygen atom, or a sulfur atom, and may form the condensed ring by Z and Y. Z shows the radical containing C, O, B, S, germanium, Si, Sn atoms, or these atoms. These atoms may have substituents, such as an alkyl group and an alkoxy group, it may join together mutually and the substituent of Z may form the ring. As a joint radical Z, for example The divalent hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-20, The divalent halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1-20, a divalent silicon content radical, A divalent germanium content radical, a divalent tin content radical, -CO-, -SO-, - It is the radical which SO2-, -BRb- (it corrects and Rb is the hydrocarbon group of a hydrogen atom, a halogen atom, and the carbon atomic numbers 1-20 and the halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1-20), etc. are mentioned, and contains one O, Si, or C preferably.

[0056] An example of a transition metal complex expressed with the above-mentioned general formula (I) or (II) below is shown. Diphenylmethylen (cyclopentadienyl) (fluorenyl) hafnium dichloride, diphenylmethylen (cyclopentadienyl) fluorenyl zirconium dichloride, isopropyl (cyclopentadienyl-1-fluorenyl) hafnium dichloride, isopropyl (cyclopentadienyl-1-fluorenyl) zirconium dichloride, dimethyl (t-butyl amide) (fluorenyl) silane titanium dimethyl, diphenylmethylen (cyclopentadienyl) fluorenyl zirconium dichloride, etc.

[0057] Moreover, the transition metal complex which transposed the zirconium metal to the titanium metal and the hafnium metal in the above compounds can also be illustrated, and the transition metal complex which transposed the hafnium metal to the zirconium metal and the titanium metal can also be illustrated. The above transition metal complexes are independent, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0058] Particle-like support can be made to be able to support particle-like support and the above transition metal complexes (A), and they can also be used. as such particle-like support, organic support, such as inorganic support;

Pori alpha olefins, such as SiO<sub>2</sub>, aluminum 2O<sub>3</sub>, and B-2s O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, CaO, TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, BaO, and ThO, polypropylene, poly1 butene, poly4 methyl 1 pentene, and a styrene-divinylbenzene copolymer, can be used. Such particle-like support is independent, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0059] (B-1) An ionization ionicity compound ionization ionicity compound (B-1) is a compound which reacts with the transition metals M in a transition metal complex (A), and forms the complex of ionicity, and can illustrate Lewis acid, an ionicity compound, a borane compound, and a carborane compound as such an ionization ionicity compound.

[0060] As Lewis acid, the compound shown by BR<sub>3</sub> (R is the phenyl group or fluorine atom which may have substituents, such as a fluorine atom, a methyl group, and a trifluoromethyl radical, among a formula.) is mentioned. For example, trifluoro boron, triphenyl boron, tris (4-fluoro phenyl) boron, Tris (3, 5-difluoro phenyl) boron, tris (4-fluoro methylphenyl) boron, Tris (pentafluorophenyl) boron, tris (p-tolyl) boron, tris (o-tolyl) boron, tris (3, 5-dimethylphenyl) boron, etc. are mentioned.

[0061] As an ionicity compound, trialkyl permutation ammonium salt, N, and N-dialkyl anilinium salt, dialkyl ammonium salt, a thoria reel HOSUFONIUMU salt, etc. are mentioned. Concretely, as trialkyl permutation ammonium salt, triethyl ammonium tetrapod (phenyl) boron, TORIPURO pill ammonium tetrapod (phenyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (phenyl) boron, etc. are mentioned, for example. As dialkyl ammonium salt, JI (1-propyl) ammonium tetrapod (pentafluorophenyl) boron, dicyclohexyl ammonium tetrapod (phenyl) boron, etc. are mentioned, for example. Furthermore, triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, N, and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, ferro SENIUMU tetrapod (pentafluorophenyl) borate, etc. can also be mentioned as an ionicity compound.

[0062] As a borane compound, the salt of metal borane anions, such as decaborane (14) screw [Tori (n-butyl) ammonium] nona borate, screw [Tori (n-butyl) ammonium] deca borate, and screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (dodeca hydride dodeca borate) nickel acid chloride (III), etc. is mentioned. As a carborane compound, the salt of metal carborane anions, such as 4-cull BANONA borane (14), 1, 3-JIKARUBA nona borane (13) screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undecahydride-7-KARUBA undeca borate) nickel acid chloride (IV), etc. is mentioned.

[0063] the above ionization ionicity compounds (B-1) — independent — or two or more sorts can be combined and it can use.

(B-2) An organic aluminum oxy compound organic aluminum oxy compound (B-2) may be an organic aluminum oxy compound of benzene insolubility which may be well-known aluminoxane and is conventionally illustrated by JP,2-78687,A.

[0064] Specifically, well-known aluminoxane (alumoxane) is conventionally expressed with the following general formula.

[0065]

[Formula 6]



[0066] the inside of a formula, and R — hydrocarbon groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and butyl, — it is — desirable — a methyl group and an ethyl group — it is a methyl group especially preferably. m is two or more integers and is the integer of 5-40 preferably. here, aluminoxane may be formed from the mixed alkyloxy aluminum unit which consists of an alkyloxy aluminum unit (here — it is — the hydrocarbon group as R with R1 and R2 — it is — R1 and R2 — difference — a radical is shown.) expressed with the alkyloxy aluminum unit and formula (OAI (R2)) which are expressed with a formula (OAI (R1)). [ same ]

[0067] In addition, the organic aluminum oxy compound may contain the organic compound component of metals other than a small amount of aluminum. The above organic aluminum oxy compounds are one-sort independent, or can be combined two or more sorts and can be used. The particle-like support mentioned above can be made to be able to support said organic aluminum oxy compound or an ionization ionicity compound, and it can also be used.

[0068] Moreover, it faces forming a catalyst and the following organoaluminium compounds (B-3) may be used with an ionization ionicity compound (B-1) or an organic aluminum oxy compound (B-2).

(B-3) As an organoaluminium compound organoaluminium compound (B-3), the compound which has at least one aluminum-carbon to carbon bond can be used for intramolecular. As such a compound, the organoaluminium compound expressed with the following general formula, for example is mentioned.

[0069] (R1) m aluminum(O (R2)) n Hp Xq (R1 and R2 among a formula) even when it is mutually the same — differing — \*\*\*\* — carbon atomic number usual — the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably, X shows a halogen atom, 0 < m <= 3 and n are 1-15, and a number with which 0 <= n < 3 and p fill 0 <= p < 3, and q fills 0 <= q < 3, and, moreover, m is m+n+p+q=3.

In this invention, as a catalyst for the above-mentioned syndiotactic propylene copolymer (i) manufacture, although the above metallocene system catalysts are used preferably, the titanium system catalyst which consists of the \*\* solid-state-like titanium catalyst components and organoaluminium compounds better known than before other than the above-mentioned metallocene system catalyst depending on the case, and the vanadium system catalyst which consists of a \*\* fusibility vanadium compound and an organoaluminium compound can also be used.

[0070] By this invention, copolymerization of olefins other than a propylene and a propylene and the polyene is usually carried out by the liquid phase to the bottom of existence of the above metallocene system catalysts. Under the present circumstances, although an inert hydrocarbon solvent which was generally mentioned above is used, a propylene may be used as a solvent. Copolymerization can be performed by any approach of a batch method or a continuous magnetization method.

[0071] When carrying out copolymerization with a batch method using a metallocene system catalyst, the concentration of the transition metal complex in a polymerization system (A) is usually preferably used in the amount of 0.0001 – 0.5 millimol 0.00005 to 1 millimol per polymerization volume of 1l. An ionization ionicity compound (B-1) is the mole ratio (B-1/A) of an ionization ionicity compound to a transition metal complex (A), and is used in 0.5–20, and an amount that is preferably set to 1–10.

[0072] An organic aluminum oxy compound (B-2) is the mole ratio (aluminum/M) of an aluminum atom (aluminum) to the transition-metals atom (M) in a transition metal complex (A), and is used in 1–10000, and an amount that is preferably set to 10–5000. Moreover, when an organoaluminium compound is used, it is usually used about zero to 5 millimol per polymerization volume of 1l. in an amount which serves as about zero to 2 millimol preferably.

[0073] a copolymerization reaction — usually — temperature –20–150 degrees C — desirable — 0–120 degrees C — further — desirable — the range of 0–100 degrees C — it is — a pressure — 0 — exceeding — it is preferably carried out to the bottom of the condition of the range of –5MPa 8 MPa exceeding 0. Moreover, although reaction time (it is mean flow-time when copolymerization is carried out with a continuous magnetization method) changes also with conditions, such as catalyst concentration and polymerization temperature, it is usually for [ 10 minutes ] – 1.5 hours preferably for 5 minutes to 3 hours.

[0074] If copolymerization of a propylene, an olefin, and the polyene is carried out as mentioned above, a syndiotactic propylene copolymer will be obtained as polymerization liquid which usually contains this. This polymerization liquid is processed by the conventional method, and a syndiotactic propylene copolymer (i) is obtained. After such a syndiotactic propylene copolymer's (i)'s constructing a bridge as it is and using it as a bridge formation object, it blends with the following syndiotactic propylene polymer (ii), and is good also as a thermoplastics constituent of this invention, and after blending it with the following syndiotactic propylene polymer (ii) and using it as a propylene system resin constituent, it constructs a bridge, and is good also as a thermoplastics constituent of this invention.

[0075]

(ii) — the repeat unit which the syndiotactic propylene polymer (ii) used by syndiotactic propylene polymer this invention consists of a repeat unit drawn from a propylene, and is drawn from the olefin of carbon atomic numbers 2–20 other than a propylene, a polyene, etc. — less than [ 10 mol % ] — desirable — less than [ 5 mol % ] — you may contain in the amount not more than 1 mol % more preferably.

[0076] The same thing as the above is mentioned as the olefin of carbon atomic numbers 2–20 other than a propylene, and a polyene. The temperature (Tm) of the maximum peak location in the endoergic curve of a differential scanning calorimeter (DSC) is 110 degrees C or more, and the syndiotactic propylene polymer (ii) used by this invention is syndiotactic structure substantially, and the syndiotacticity seen on the triad chain of a propylene is 0.7 or more preferably 0.6 or more. When syndiotacticity is in such range, a crystallization rate is quick and it excels in workability.

[0077] The syndiotacticity seen on the triad chain of a propylene here is explained. The triad syndiotacticity (it may be called "rr molar fraction" below) of this syndiotactic propylene polymer (ii) is called for as a ratio of the side-chain methyl group of the 2nd unit eye of the propylene unit 3 chain section which carried out the head to tail linkage on the strength (area) by 13 C-NMR spectrum and the following type of a syndiotactic propylene polymer (ii).

[0078] rr molar fraction (%) =  $\text{PPP}(\text{rr}) / [\text{PPP}(\text{mm}) + \text{PPP}(\text{mr}) + \text{PPP}(\text{rr})] \times 100$  (PPP (mm), PPP (mr), and PPP (rr) are the area of the side-chain methyl group of the 2nd unit eye of the propylene unit 3 chain section which is observed in the following shift field of 13 C-NMR spectrum, respectively and which carried out the head to tail linkage among a formula.)

[0079]

[A table 1]

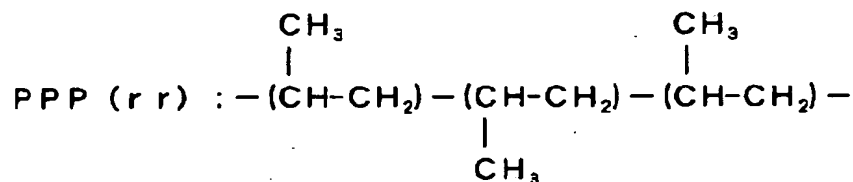
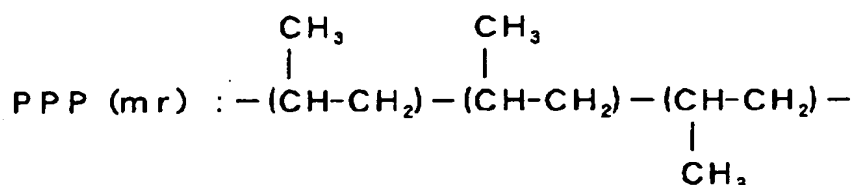
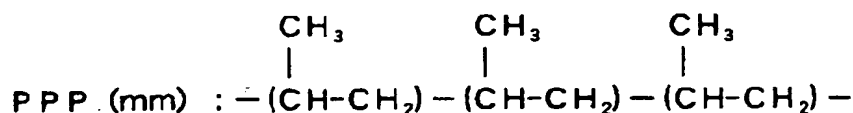
表 1

| 第1領域<br>21.0~21.9ppm | 第2領域<br>20.3~21.0ppm | 第3領域<br>19.5~20.3ppm |
|----------------------|----------------------|----------------------|
| PPP (mm)             | PPP (mr)             | PPP (rr)             |

[0080] Such PPP (mm), PPP (mr), and PPP (rr) show the propylene 3 unit chain in which the following structure carried out the head to tail linkage, respectively.

[0081]

[Formula 7]



[0082] In addition, in a methyl carbon field (19-23 ppm), the side-chain methyl group peak of the propylene unit in other following chains is observed besides the side-chain methyl group of the propylene unit in the above head-to-tail-linkage propylene 3 chains. In case it asks for rr molar fraction, the peak area of the methyl group which is not based on such propylene unit 3 chain is amended as follows. In addition, P shows the repeating unit drawn from a propylene, and E shows the repeat unit drawn from ethylene.

[0083] \*\* In the 2nd field, the peak originating in the side-chain methyl group of the 2nd unit (propylene unit) eye in the PPE3 chain in which propylenes carried out the head-to tail linkage is observed. It can ask for the area of this methyl group peak from the peak area of the methine group (it resonates near 30.6 ppm) of the 2nd unit in a PPE chain (propylene unit).

\*\* In the 3rd field, the peak originating in the side-chain methyl group of the 2nd unit (propylene unit) eye in EPE3 chain is observed.

[0084] It can ask for this methyl group peak area from the peak area of the methine group (it resonates near 32.9 ppm) of the 2nd unit in an EPE chain (propylene unit).

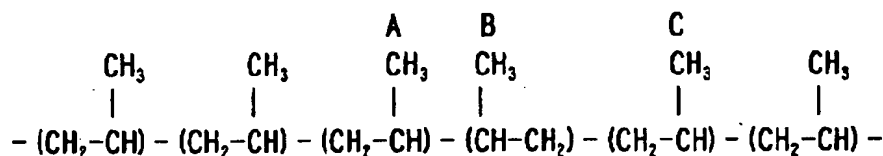
\*\* In the 2nd field and the 3rd field, the peak which originates in an ethylene ethylene random copolymer at little \*\* rare \*\*, the following substructure (i), (ii) and (iii) methyl group C in a location irregular unit as shown - E' is observed.

[0085] In the 2nd field, a methyl group C peak, a methyl group D peak, and a methyl group D' peak are observed, and a methyl group E peak and a methyl group E' peak are observed in the 3rd field. In addition, among the methyl group in a location irregular unit (i) - (iii), a methyl group A peak and a methyl group B peak are observed by 17.3 ppm and 17.0 ppm, respectively, and are not observed in the 1-3rd fields.

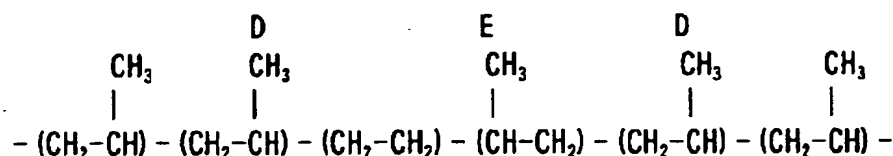
[0086]

[Formula 8]

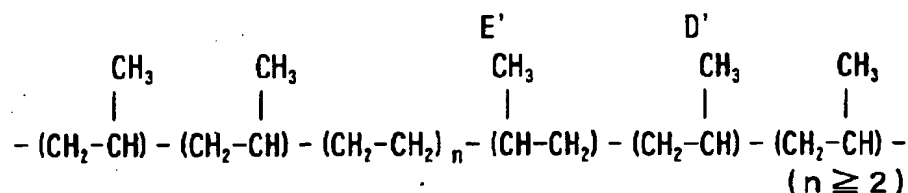
構造 (i)



構造 (ii)



構造 (iii)



[0087] It can ask for the peak area of methyl group C from the peak area of an adjoining methine group (it resonates

near 31.3 ppm). It can ask for the peak area of methyl group D from one half of the sums of the peak area of the peak (near 34.3 ppm and near 34.5 ppm) based on \*\*\*\* methylene carbon of structure (ii).

[0088] It can ask for the peak area of methyl group D' from the area of the peak (near 33.3 ppm) based on the methine group which adjoins methyl group E' of structure (iii). It can ask for the peak area of methyl group E from the peak area of adjoining methine carbon (near 33.7 ppm). It can ask for the peak area of methyl group E' from the peak area of adjoining methine carbon (near 33.3 ppm).

[0089] Therefore, it can ask for the peak area of the side-chain methyl group of the 2nd propylene unit in the propylene unit 3 chain which carried out the head to tail linkage by deducting these peak areas from the total peak area of the 2nd field and the 3rd field. In addition, each carbon peak in a spectrum can refer to reference (30 Polymer, 1350 (1989)), and can belong.

[0090] rr molar fraction of a syndiotactic propylene polymer (ii) is specifically measured as follows. That is, hexachlorobutadiene 2.0ml is made to carry out the heating dissolution of the 0.35g of the samples. After filtering this solution with a glass filter (G2), deuteration benzene 0.5ml is added and it inserts in an NMR tube with a bore of 10mm. And  $^{13}\text{C}$ -NMR measurement is performed at 120 degrees C using a JEOL GX-500 mold NMR measuring device. The count of addition is made into 10,000 times or more.

[0091] As for such a syndiotactic propylene polymer (ii), it is desirable for 0.01 – 10 dl/g [eta] of limiting viscosity measured in 135-degree-C decalin to be usually in the range of 0.05 – 10 dl/g preferably. As for a syndiotactic propylene polymer (ii), it is still more desirable for 30 degrees C or less ( $T_g$ ) of glass transition temperature which has a single glass transition temperature and was measured with the differential scanning calorimeter (DSC) to be usually in the range of 20 degrees C or less preferably.

[0092] As for a syndiotactic propylene polymer (ii), it is [ the molecular weight distribution ( $M_w/M_n$ , polystyrene conversion,  $M_w$ :weight average molecular weight,  $M_n$ : number average molecular weight) measured with gel permeation chromatography (GPC) ] desirable that it is 4.0 or less. The syndiotactic propylene polymer (ii) used by this invention can be manufactured by carrying out the polymerization of at least one sort of polyenes chosen as the bottom of existence of the above catalysts used for manufacture of a syndiotactic propylene copolymer (i) from a propylene, and at least one sort of olefins, conjugate polyene and disconjugate polyene which are chosen from the olefin of the carbon atomic numbers 2–20 except a propylene if needed so that it may have the above properties eventually.

[0093] In the thermoplastic constituent concerning thermoplastics constituent this invention (i) It consists of a syndiotactic propylene copolymer and a (ii) syndiotactic propylene polymer. Said syndiotactic propylene copolymer (i) 1 – 99 weight section, To 10 – 90 weight section and a pan, preferably [ it is desirable and ] 20 – 80 weight section, There are 99 – 1 weight section and a thing which comes preferably to construct a bridge over 10 – 90 weight section and the propylene system resin constituent contained still more preferably in the amount of 20 – 80 weight section (however, (i)+(ii)=100 weight section) about said syndiotactic propylene polymer (ii).

[0094] Such a thermoplastics constituent can mix a syndiotactic propylene polymer (ii) for example, with a syndiotactic propylene copolymer (i) at a predetermined rate, can prepare a propylene system resin constituent, and can manufacture it by constructing a bridge in this propylene system resin constituent by approach which is subsequently mentioned later. Mixing with a syndiotactic propylene copolymer (i) and a syndiotactic propylene polymer (ii) The approach of well-known arbitration can be adopted and manufactured. For example, a syndiotactic propylene copolymer (i), It is added by a syndiotactic propylene (ii) and request, and also a component Variously A well-known approach, for example, a Henschel mixer, V-blender, a ribbon blender, After the approach of mixing with a tumbler blender etc., or mixing, with a 1 shaft extruder, a twin screw extruder, a kneader, a Banbury mixer, etc., melting kneading can be carried out, and the approach of coming or pulverizing further can be adopted and manufactured.

[0095] In the thermoplastics constituent concerning this invention, moreover, (i) syndiotactic propylene copolymer, (ii) The bridge formation object with which it comes to construct a bridge over the propylene system resin constituent which consists of a syndiotactic propylene polymer, (ii) Consist of a syndiotactic propylene polymer and it converts into the syndiotactic propylene copolymer (i) and syndiotactic propylene polymer (ii) before bridge formation. Said syndiotactic propylene copolymer (i) 1 – 99 weight section, To 10 – 90 weight section and a pan, preferably [ it is desirable and ] 20 – 80 weight section, said syndiotactic propylene polymer (ii) — 99 – 1 weight section — there are 10 – 90 weight section and a thing contained still more preferably in the amount of 20 – 80 weight section (however, (i)+(ii)=100 weight section) preferably. The content rate of the above-mentioned syndiotactic propylene copolymer (i) and a syndiotactic propylene polymer (ii) can be calculated from the charge of each raw material resin at the time of preparing for example, a thermoplastics constituent.

[0096] Such a thermoplastics constituent mixes a syndiotactic propylene polymer (ii) for example, with a syndiotactic propylene copolymer (i) at a predetermined rate, prepares a propylene system resin constituent, can construct a bridge in this propylene system resin constituent by approach which is subsequently mentioned later, can use it as a bridge formation object, and can be manufactured by mixing a syndiotactic propylene polymer (ii) with this bridge formation object at a predetermined rate further.

[0097] Mixing with a syndiotactic propylene copolymer (i) and a syndiotactic propylene polymer (ii) and mixing with a bridge formation object and a syndiotactic propylene polymer (ii) can be performed by the approach mentioned above and the same approach. In the thermoplastics constituent furthermore applied to this invention The bridge formation object of a syndiotactic propylene copolymer (i), (i') (ii) It consists of a syndiotactic propylene polymer. Said bridge formation object (i') 1 – 99 weight section, To 10 – 90 weight section and a pan, preferably [ it is

desirable and ] 20 - 80 weight section, said syndiotactic propylene polymer (ii) — 99 - 1 weight section — there are 10 - 90 weight section and a thing contained still more preferably in the amount of 20 - 80 weight section (however, (i')+(ii)=100 weight section) preferably.

[0098] Such a thermoplastics constituent can construct a bridge by approach which mentions for example, a syndiotactic propylene copolymer (i) later, can be used as a bridge formation object (i'), and can be manufactured by mixing a syndiotactic propylene polymer (ii) with this bridge formation object (i') at a predetermined rate further. Mixing with a bridge formation object (i') and a syndiotactic propylene polymer (ii) can be performed by the approach mentioned above and the same approach.

[0099] In denaturation this invention, you may denaturalize the above-mentioned propylene system resin constituent in one of the phases which manufactures a thermoplastics constituent. Since the propylene system resin constituent contains the syndiotactic propylene copolymer (i) which has double association in the principal chain and the side chain, various denaturation is possible for it.

[0100] For example, by peroxide denaturation, epoxidation of the double association can be carried out and the epoxy group which is rich in reactivity in a copolymer can be introduced. Thereby, utilization also becomes possible as the utilization or the reactant resin as heat-curing mold resin. Furthermore, double association is available to a Diels-Alder reaction, a Michael addition reaction, etc. In addition, thermal resistance and ozone resistance also improve further by hydrogenating double association of a principal chain selectively and carrying out it to saturation.

[0101] In this invention, you may denaturalize some or all of a propylene system resin constituent with unsaturated carboxylic acid, its derivative, or an aromatic series vinyl compound, and, as for the amount of denaturation, it is desirable that it is 0.01 - 30% of the weight of the range. Moreover, since the syndiotactic propylene copolymer which has double association is contained in the propylene system resin constituent, reduction of the radical initiator used on the occasion of denaturation can be aimed at.

[0102] In the propylene system resin constituent used by this invention, since end duplex association exists in a side chain, while the amount of the radical initiator used can be reduced, in order that the radical to generate may react with double association, a decomposition reaction is controlled, as a result lowering of molecular weight is also suppressed. On the other hand, by the resin in which side-chain duplex association does not exist, the radical which generates hydrogen according to an abstraction reaction is made into the start point. Since a lot of initiators are needed in order that all initiators may not carry out induction of the hydrogen abstraction reaction, and a decomposition reaction is also concurred with, generally molecular weight falls.

[0103] As a monomer (henceforth a "graft monomer") used for denaturation, unsaturated carboxylic acid, its derivative, or an aromatic series vinyl compound is mentioned. Specifically, an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, a fumaric acid, an itaconic acid, etc. are mentioned as unsaturated carboxylic acid.

[0104] As a derivative of unsaturated carboxylic acid, an acid anhydride, ester, an amide, imide, a metal salt, etc. are mentioned. Moreover, specifically A maleic anhydride, an anhydrous citraconic acid, itaconic acid anhydride, a methyl acrylate, A methyl methacrylate, an ethyl acrylate, ethyl methacrylate, butyl acrylate, Methacrylic-acid butyl, metaglycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, Maleic-acid monoethyl ester, maleic-acid diethyl ester, fumaric-acid monomethyl ester, Dimethyl fumarate ester, itaconic-acid monomethyl ester, itaconic-acid diethyl ester, Acrylamide, methacrylamide, the maleic-acid monoamide, maleic-acid diamide, Maleic-acid-N - Monoethyl amide, maleic-acid-N, and N-diethyl amide, Maleic-acid-N-monobutyl amide, maleic-acid-N, and N-dibutyl amide, The fumaric-acid monoamide, fumaric-acid diamide, a fumaric-acid-N-monoethyl amide, Fumaric-acid-N and N-diethyl amide, fumaric-acid-N - Monobutyl amide, Fumaric-acid-N and N-dibutyl amide, maleimide, N-butylmaleimide, N-phenyl maleimide, acrylic-acid sodium, sodium methacrylate, an acrylic-acid potassium, a methacrylic-acid potassium, etc. are mentioned. In these graft monomers, it is desirable to use a maleic anhydride.

[0105] As an aromatic series vinyl compound, specifically Styrene; o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, o, p-dimethyl styrene, Monochrome, such as o-ethyl styrene, m-ethyl styrene, and p-ethyl styrene, or poly alkyl styrene; Methoxy styrene, Ethoxy styrene, a vinyl benzoic acid, vinyl methyl benzoate, vinylbenzyl acetate, Functional-group content styrene derivative; 3-phenyl propylenes, such as hydroxystyrene, o-chloro styrene, p-chloro styrene, and a divinylbenzene, 4-phenyl butene, alpha methyl styrene, etc. are mentioned. In these, styrene or 4-methoxy styrene is desirable.

[0106] In order to carry out the graft copolymerization of the graft monomer to a propylene system resin constituent and to manufacture a denaturation copolymer, well-known various approaches are employable. For example, there is a method of performing graft copolymerization by heating a propylene system resin constituent and a graft monomer at an elevated temperature, without adding a radical initiator or adding under existence of a solvent or un-existing.

[0107] In order to manufacture the denaturation propylene system resin constituent with which the part or all whose rate of a graft is 0.01 - 30 % of the weight denaturalized From on industrial manufacture, the higher denaturation propylene system resin constituent of the rate of a graft is manufactured. Next, although the method of mixing this denaturation propylene system resin constituent to a propylene system resin constituent, and adjusting the rate of a graft to it is a desirable approach since it can adjust the concentration of the graft monomer in a constituent suitably It does not interfere, even if it blends and carries out the graft of the graft monomer of the specified quantity to a propylene system resin constituent from the beginning.

[0108] As for the amount of denaturation by the graft monomer to a propylene system resin constituent, it is desirable that the rate of a graft in the whole mixture of the above graft denaturation objects or a graft denaturation

object, and a native object is in the range which is 0.05 - 10 % of the weight especially 0.01 to 30% of the weight. In bridge formation this invention, bridge formation of a syndiotactic propylene copolymer (i) and a propylene system resin constituent is performed as follows.

[0109] In case a bridge is constructed, a vulcanization accelerator, a vulcanization assistant, etc. may be added if needed, and a bulking agent, a softener, etc. can also be added if needed.

As a cross linking agent cross linking agent, a sulfur system compound, organic peroxide, quinoid, phenol resin, etc. are mentioned.

[0110] Specifically as a sulfur system compound, sulfur, sulfur chloride, sulfur dichloride, morpholine disulfide, alkylphenol disulfide, tetramethylthiuramdisulfide, a dimethyl dithiocarbamic acid selenium, etc. are mentioned. Sulfur is used preferably especially. a sulfur system compound — the syndiotactic propylene copolymer (i) or propylene system resin constituent 100 weight section — receiving — 0.1 - 10 weight section — it is preferably used in the amount of 0.5 - 5 weight section.

[0111] As organic peroxide, what is conventionally used for the peroxide vulcanization of rubber is used widely. Specifically, they are dicumyl peroxide, di-*t*-butyl peroxide, and *G* tert-butyl peroxide. — They are 3, 3, a 5-trimethyl cyclohexane, *t*-butyl hydroperoxide, *t*-butyl cumyl peroxide, benzoyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, and 5-di-*tert*-butyl peroxide hexyne. — KISAN, 2, 5-dimethyl -2, 5-monochrome (tert-butyl peroxide)-hexane, alpha, and alpha'-screw (tert-butyl peroxide-*m*-isopropyl) benzene etc. is mentioned to 3, 2, the 5-dimethyl -2, and 5-JI (benzoylperoxy). Especially, they are dicumyl peroxide, di-*t*-butyl peroxide, and *G* tert-butyl peroxide. — A 3, 3, and 5-trimethyl cyclohexane is used preferably. These organic peroxide is one-sort independent, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0112] 0.0003-0.05 mols of organic peroxide are preferably used in 0.001-0.03 mols to a syndiotactic propylene copolymer (i) or 100g of propylene system resin constituents.

When using a sulfur system compound as a vulcanization-accelerator cross linking agent, it is desirable to use a vulcanization accelerator together. As a vulcanization accelerator, specifically N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide (CBZ), N-oxy-diethylene-2-benzothiazole sulfenamide, N, and N-diisopropyl-2-benzothiazole sulfenamide, 2-mercaptobenzothiazole, 2-(2,4-dinitrophenyl) mercaptobenzothiazole, 2-(2, 6-diethyl-4-morpholino thio) benzothiazole, Thiazole system compounds, such as dibenzothiazyl disulfide; Diphenylguanidine (DPG), triphenyl guanidine, di-ortho-nitrileguanidine, and an orthochromatic NITORIRUBA iguana — the id — Guanidine compounds, such as diphenylguanidine phthalate; An acetaldehyde-aniline reactant, Imidazoline system compounds, such as aldehyde amines, such as a butyraldehyde-aniline condensate, a hexamethylenetetramine, and acetaldehyde ammonia, or aldehyde ammonia system compound; 2-mercapto imidazoline; Thiocarbamilide, diethyl thiourea, Thiourea system compounds, such as dibutyl thiourea, trimethyl thiourea, and JIORUSO tolyl thiourea; Tetramethylthiurammonosulfide, Tetramethylthiuramdisulfide, a tetraethylthiuram disulfide, Thiuram system compounds, such as tetrabutylthiuram disulfide and pentamethylene thiuram tetrasulfide; Zinc dimethyldithiocarbamate, Zinc diethyldithiocarbamate, *G* n - Butyl dithiocarbamic acid zinc, Ethyl phenyl dithiocarbamic acid zinc, buthylphenyl dithiocarbamic acid zinc, Xanthate system compounds, such as dithioic acid salt system compound; dibutoxy SANTOGEN acid zinc, such as sodium dimethyldithiocarbamate, a dimethyl dithiocarbamic acid selenium, and a dimethyl dithiocarbamic acid tellurium; compounds, such as a zinc white, etc. are mentioned.

[0113] these vulcanization accelerators — the syndiotactic propylene copolymer (i) or propylene system resin constituent 100 weight section — receiving — 0.1 - 20 weight section — it is preferably used in the amount of 0.2 - 10 weight section.

When using organic peroxide as a vulcanization assistant cross linking agent, it is desirable to use a vulcanization assistant together. Specifically as a vulcanization assistant, allyl compound system compounds, such as methacrylate system compound; diallyl phthalates [, such as quinonedioxime compound; polyethylene glycol dimethacrylate, ], such as sulfur, *p*-quinonedioxime, and a triaryl SHIANU rate, other maleimide system compound; divinylbenzenes, etc. are mentioned.

[0114] 0.5-2 mols of such vulcanization assistants are preferably used in the amount of abbreviation equimolar to one mol of organic peroxide to be used.

As a softener softener, the softener conventionally blended with rubber is used widely. Specifically Process oil, a lubricating oil, paraffin, a liquid paraffin, Coal tar system softeners, such as petroleum system softener, coal tars, such as petroleum asphalt and vaseline, and a coal-tar pitch; Castor oil, Fatty-oil system softener, tall oil; factices, such as linseed oil, rapeseed oil, and palm oil; Beeswax, Lows, such as a carnauba wax and lanolin; A ricinoleic acid, a palmitic acid, A fatty acid and fatty-acid salts, such as barium stearate, calcium stearate, and lauric-acid zinc; synthetic macromolecule matter, such as petroleum resin, atactic polypropylene, and cumarone indene resin, is mentioned. Especially, a petroleum system softener is used preferably and especially process oil is used preferably.

[0115] Although the loadings of these softeners can be suitably chosen by the application of a bridge formation object, they are usually below the 100 weight sections preferably below the 150 weight sections to the syndiotactic propylene copolymer (i) or propylene system resin constituent 100 weight section. In this invention, a rubber reinforcing agent, an antioxidant, processing aid, etc. can be further blended with a non-vulcanized syndiotactic propylene copolymer (i) or a propylene system resin constituent, and the class and loadings can be suitably chosen according to the application of a bridge formation object, the engine performance of the bridge formation object to mean, etc.

[0116] Especially as an approach of manufacturing a bridge formation object from the process syndiotactic

propylene copolymer (i) of a bridge formation object, or a propylene system resin constituent, although not limited, the following approaches are specifically adopted. When adopting the approach using a cross linking agent as the bridge formation approach Mixers, such as a Banbury mixer, are used. Besides a syndiotactic propylene copolymer (i) or a propylene system resin constituent After kneading a bulking agent, a softener, etc. for 3 - 10 minutes at the temperature of 80-170 degrees C if needed, Additional mixing of a vulcanization accelerator or the vulcanization assistant is carried out a vulcanizing agent and if needed using the roll of an opening roll etc. After kneading for 5 - 30 minutes with the roll temperature of 40-80 degrees C, it \*\*\*\* and the syndiotactic propylene copolymer (i) which is not vulcanized [ of the shape of the shape of a ribbon and a sheet ] or a propylene system resin constituent is prepared.

[0117] Thus, the prepared non-vulcanized syndiotactic propylene copolymer (i) or propylene system resin constituent is fabricated in the configuration meant with an extruding press machine, a calendering roll, or a press, and is heated for 1 - 30 minutes at the temperature of 150-270 degrees C to shaping and coincidence, or a moldings is introduced in a vulcanization tub, and a bridge formation object is obtained by heating for 1 - 30 minutes at the temperature of 150-270 degrees C. You may carry out without performing vulcanization within metal mold and using metal mold. When not using metal mold, the process of shaping and vulcanization is usually carried out continuously. As the heating approach in a vulcanization tub, heating tubs, such as heat air, the glass bead fluid bed, UHF (ultrahigh frequency electromagnetic wave), and steam, can be used.

[0118] When adopting the approach of irradiating an electron ray as the bridge formation approach Mixers, such as a Banbury mixer, are used. Besides a syndiotactic propylene copolymer (i) or a propylene system resin constituent After kneading a bulking agent, a softener, etc. for 3 - 10 minutes at the temperature of 80-170 degrees C if needed and kneading for 5 - 30 minutes with the roll temperature of 40-80 degrees C using rolls, such as an opening roll, it \*\*\*\* and the compound which is not vulcanized [ of the shape of the shape of a ribbon and a sheet ] is prepared.

[0119] Thus, the prepared syndiotactic propylene copolymer (i) or propylene system resin constituent is fabricated in the configuration meant with an extruding press machine, a calendering roll, or a press, and vulcanizate is obtained by irradiating an electron ray. As for the exposure of an electron ray, it is desirable to perform preferably, the electron ray which has the energy of 0.3-2MeV 0.1 to 10 MeV (megger electron volt), so that an absorbed dose may be preferably set to 0.5 - 10Mrad 0.5 to 35 Mrad (megger RADD0).

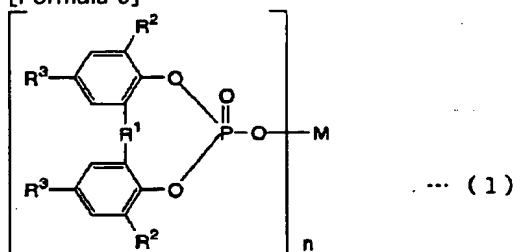
[0120] The thermoplastics constituent concerning this invention is excellent in thermal resistance, abrasion resistance, and flexibility balance.

Additives, such as a crystalline-germ agent, a weatherproof stabilizer, a heat-resistant stabilizer, an antistatic agent, a slip inhibitor, an anti blocking agent, an antifogger, lubricant, a pigment, a color, a plasticizer, an antioxidant, a hydrochloric-acid absorbent, and an antioxidant, may be blended with the thermoplastics constituent concerning compounding agent this invention in the range which does not spoil the object of this invention if needed. Moreover, unless it deviates from the meaning of this invention, the little blend of other synthetic resin can be carried out.

[0121] It is used without restricting especially the various nucleating additives known conventionally as a crystalline-nucleus agent crystalline-nucleus agent. The aromatic series phosphate listed below as a crystalline-germ agent, a benzylidene sorbitol, aromatic carboxylic acid, a rosin system nucleating additive, etc. are illustrated. As aromatic series phosphate, the compound expressed with the following type (1) can be mentioned.

[0122]

[Formula 9]



[0123] (As for R1, an oxygen atom, a sulfur atom, or a carbon atomic number shows the hydrocarbon group of 1-10 among a formula.) R2 And R3 A hydrogen atom or a carbon atomic number shows the hydrocarbon group of 1-10.

R2 And R3 even if of the same kind — different species — you may be — R2 Comrades and R3 Comrades or R2 R3 It joins together, and it may be annular, M shows a 1 - trivalent metal atom, and n is the integer of 1-3.

As a compound expressed with said formula (1), specifically Sodium -2, 2'-methylenebis (4, 6-G t-buthylphenyl) phosphate, Sodium -2, 2'-ethylidene-screw (4, 6-G t-buthylphenyl) phosphate, A lithium -2, 2'-methylenebis-(4, 6-G t-buthylphenyl) phosphate, A lithium -2, 2'-ethylidene-screw (4, 6-G t-buthylphenyl) phosphate, Sodium -2, 2'-ethylidene-screw (4-i-propyl-6-t-buthylphenyl) phosphate, A lithium -2, 2'-methylenebis (4-methyl-6-t-buthylphenyl) phosphate, A lithium -2, 2'-methylenebis (4-ethyl-6-t-buthylphenyl) phosphate, A calcium-screw [2 and 2'-thio screw (4-methyl-6-t-buthylphenyl) phosphate], A calcium-screw [2 and 2'-thio screw (4-ethyl-6-t-buthylphenyl) phosphate], A calcium-screw [2 and 2'-thio screw-(4, 6-G t-buthylphenyl) phosphate], A magnesium-screw [2 and 2'-thio screw (4, 6-G t-buthylphenyl) phosphate], A magnesium-screw [2 and 2'-thio screw-(4-t-octyl phenyl) phosphate], Sodium -2, 2'-butylidenebis (4, 6-G methylphenyl) phosphate, Sodium -2, 2'-butylidenebis (4, 6-G t-buthylphenyl) phosphate, Sodium -2, 2'-t-octyl methylene-screw (4, 6-G methylphenyl) phosphate, Sodium -2, 2'-t-octyl methylene-screw (4, 6-G t-buthylphenyl) phosphate, Calcium-screw - (2 and 2'-methylenebis (4, 6-G t-

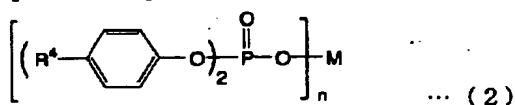


buthylphenyl) phosphate), A magnesium-screw [2 and 2'-methylenebis (4, 6-G t-buthylphenyl) phosphate], A barium-screw [2 and 2'-methylenebis (4, 6-G t-buthylphenyl) phosphate], Sodium -2, 2'-methylenebis (4-methyl-6-t-buthylphenyl) phosphate, Sodium -2, 2'-methylenebis (4-ethyl-6-t-buthylphenyl) phosphate, Sodium (4, 4'-dimethyl -5, 6'-G t-butyl -2, 2'-biphenyl) phosphate, A calcium-screw [(4, the 4'-dimethyl -6, 6'-G t-butyl -2, 2'-biphenyl) phosphate], Sodium -2, 2'-ethylidene-screw (4-m-butyl-6-t-buthylphenyl) phosphate, Sodium -2, 2'-methylenebis (4, 6-G methylphenyl) phosphate, Sodium -2, 2'-methylenebis (4, 6-G ethyl phenyl) phosphate, A potassium -2, 2'-ethylidene-screw (4, 6-G t-buthylphenyl) phosphate, A calcium-screw [2 and 2'-ethylidene-screw (4, 6-G t-buthylphenyl) phosphate], A magnesium-screw [2 and 2'-ethylidene-screw (4, 6-G t-buthylphenyl) phosphate], A barium-screw [2 and 2'-ethylidene-screw (4, 6-G t-buthylphenyl) phosphate], Aluminum-tris [2 and 2'-methylenebis (4, 6-G t-butyl FERU) phosphate], aluminum-tris [2 and 2'-ethylidene-screw (4, 6-G t-buthylphenyl) phosphate], and such two or more mixture It can illustrate. Sodium -2 and 2'-methylenebis (4, 6-G t-buthylphenyl) phosphate are especially desirable.

[0124] As aromatic series phosphate, the compound expressed with the following type (2) is mentioned.

[0125]

[Formula 10]



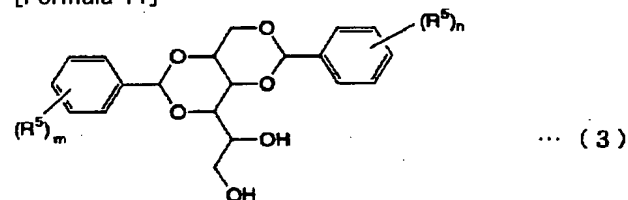
[0126] (Among a formula, as for R<sup>4</sup>, a hydrogen atom or a carbon atomic number shows the hydrocarbon group of 1-10, M shows a 1 - trivalent metal atom, and n is the integer of 1-3.)

As a compound expressed with said formula (2), specifically Sodium-screw (4-t-buthylphenyl) phosphate, sodium-screw (4-methylphenyl) phosphate, Sodium-screw (4-ethyl phenyl) phosphate, sodium-screw (4-i-propyl phenyl) phosphate, Sodium-screw (4-t-octyl phenyl) phosphate, potassium-screw (4-t-buthylphenyl) phosphate, Calcium-screw (4-t-buthylphenyl) phosphate, magnesium-screw (4-t-buthylphenyl) phosphate, Lithium-screw (4-t-buthylphenyl) phosphate, aluminum-screw (4-t-buthylphenyl) phosphate, and two or more sorts of such mixture can be illustrated. It is especially a sodium-screw (4-t-buthylphenyl). Phosphate is desirable.

[0127] As a benzylidene sorbitol, the compound expressed with the following type (3) is mentioned.

[0128]

[Formula 11]



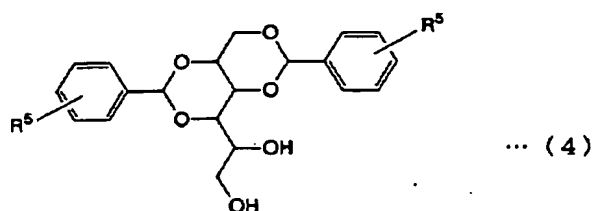
[0129] (Among the formula, even if R<sup>5</sup> is mutually the same, you may differ, and a hydrogen atom or a carbon atomic number shows the hydrocarbon group of 1-10, and m and n are the integers of 0-5, respectively.)

As a compound expressed with said formula (3), specifically 1, 3, 2, 4-JIBEN zylidene sorbitol, 1, the 3-benzylidene -2, a 4-p-methyl benzylidene sorbitol, 1, the 3-benzylidene -2, a 4-p-ethyl benzylidene sorbitol, 1, the 3-p-methyl benzylidene -2, 4-benzylidene sorbitol, 1, the 3-p-ethyl benzylidene -2, 4-benzylidene sorbitol, 1, the 3-p-methyl benzylidene -2, a 4-p-ethyl benzylidene sorbitol, 1, the 3-p-ethyl benzylidene -2, a 4-p-methyl benzylidene sorbitol, 1, 3, 2, 4-JI (p-methyl benzylidene) sorbitol, 1, 3 and 2, 4-JI (p-ethyl benzylidene) sorbitol, 1, 3, 2, 4-JI (p-n-propyl benzylidene) sorbitol, 1, 3, 2, 4-JI (p-i-propyl benzylidene) sorbitol, 1, 3, 2, 4-JI (p-n-butyl benzylidene) sorbitol, 1, 3, 2, 4-JI (p-s-butyl benzylidene) sorbitol, 1, 3, 2, 4-JI (p-t-butyl benzylidene) sorbitol, 1, 3, 2, 4-JI (2', 4'-dimethyl benzylidene) sorbitol, 1, 3, 2, 4-JI (p-methoxy benzylidene) sorbitol, 1, 3 and 2, 4-JI (p-ethoxy benzylidene) sorbitol, 1 A 3-benzylidene-2-4-p-KURORU benzylidene sorbitol, 1, the 3-p-KURORU benzylidene -2, 4-benzylidene sorbitol, 1, the 3-p-KURORU benzylidene -2, a 4-p-methyl benzylidene sorbitol, 1, the 3-p-KURORU benzylidene -2, a 4-p-ethyl benzylidene sorbitol, 1, the 3-p-methyl benzylidene -2, a 4-p-KURORU benzylidene sorbitol, 1, the 3-p-ethyl benzylidene -2, a 4-p-KURORU benzylidene sorbitol and 1, 3 and 2, 4-JI (p-KURORU benzylidene) sorbitols, and such two or more mixture can be illustrated. Especially 1, 3, 2, 4-JIBEN zylidene sorbitol, 1, 3 and 2, 4-JI (p-methyl benzylidene) sorbitol, 1, 3, 2, 4-JI (p-ethyl benzylidene) sorbitol, 1, the 3-p-KURORU benzylidene -2, a 4-p-methyl benzylidene sorbitol, 1, 3 and 2, 4-JI (p-KURORU benzylidene) sorbitols, and two or more sorts of those mixture are desirable.

[0130] In the above benzylidene sorbitols, the compound expressed with the following type (4) is mentioned as a desirable example.

[0131]

[Formula 12]

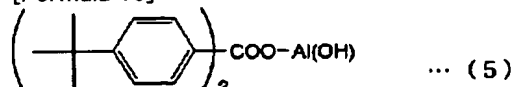


[0132] (Among a formula, even if R5 is mutually the same, it may differ, and it shows a methyl group or an ethyl group.)

As aromatic carboxylic acid, the aluminum hydroxy JIPARA t-butyl benzoate expressed with the following type (5) is mentioned.

[0133]

[Formula 13]



[0134] As a crystalline-germ agent of a rosin system, there is a metal salt of a rosin acid, for example, and, as for the metal salt of a rosin acid, the resultant of a rosin acid and metallic compounds is said. as a rosin acid — various denaturation rosin, such as natural rosin; disproportionation rosin [ such as gum rosin, tall oil rosin, and wood rosin, ], hydrogenation rosin, dehydrogenation rosin, polymerization rosin, alpha, and beta-ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid denaturation rosin, — the purification object of said natural rosin, the purification object of denaturation rosin, etc. can be illustrated. In addition, as unsaturated carboxylic acid used for preparation of Above alpha and beta-ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid denaturation rosin, a maleic acid, a maleic anhydride, a fumaric acid, an itaconic acid, itaconic acid anhydride, a citraconic acid, an acrylic acid, a methacrylic acid, etc. can be mentioned, for example. In these, it is desirable that it is at least a kind of rosin acid chosen from the group which consists of a purification object of natural rosin, denaturation rosin, and natural rosin and a purification object of denaturation rosin. Here, the rosin acid contains two or more rosin acid chosen from pimaric acid, a sanding-machine RAKOPIMARU acid, the Pallas thorn acid, iso pimaric acid, an abietic acid, dehydroabietic acid, neoabietic acid, dihydropimaric acid, a dihydroabietic acid, a tetrahydro abietic acid, etc.

[0135] The compound which has metallic elements, such as sodium, a potassium, and magnesium, and carries out salt formation to said rosin acid as metallic compounds which react with said rosin acid and form a metal salt is mentioned. Specifically, the chloride of said metal, a nitrate, acetate, a sulfate, a carbonate, an oxide, a hydroxide, etc. are mentioned. As other crystalline-germ agents, a polymer nucleating additive, aromatic carboxylic acid, aliphatic carboxylic acid and aliphatic series amides and these metal salts, an inorganic compound, etc. can be illustrated.

[0136] As a polymer nucleating additive, polyvinyl cycloalkanes, such as a fluorine-containing polymer, high density polyethylene, a polyvinyl cyclohexane, and a polyvinyl cyclopentane, Pori 3-methyl-1-pentene, a Pori 3-methyl-1-butene, the poly alkenyl silane, etc. are mentioned. As a metal salt of aromatic carboxylic acid or aliphatic carboxylic acid, a benzoic-acid aluminum salt, a p-tert-butylbenzoic acid aluminum salt, adipic-acid sodium, thio FENE carboxylic-acid sodium, PIRORE carboxylic-acid sodium, etc. are mentioned.

[0137] As an inorganic compound, a silica, diatomaceous earth, an alumina, titanium oxide, magnesium oxide, pumice powder, pumice balun, an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, basic magnesium carbonate, a dolomite, a calcium sulfate, titanate-acid calcium, a barium sulfate, calcium sulfite, talc, clay, a mica, asbestos, a glass fiber, a glass flake, a glass bead, a calcium silicate, a montmorillonite, a bentonite, graphite, aluminium powder, a molybdenum sulfide, etc. are mentioned.

[0138] The following can be used when using an inorganic bulking agent and an inorganic compound as a bulking agent. As an inorganic bulking agent, specifically Impalpable powder talc, a kaolinite, baking clay, A natural silicic acid or silicates, such as pyrophyllite, a sericite, and a WORASU night, Carbonates, such as precipitated calcium carbonate, whiting, and a magnesium carbonate; An aluminum hydroxide, Oxides, such as hydroxides, such as a magnesium hydroxide, a zinc oxide, a zinc white, and a magnesium oxide, Powdered fillers, such as synthetic silicic acids, such as a water calcium silicate, hydrated Al silicates, a water silicic acid, and a silicic acid anhydride, or a silicate; Flake-like filler; basicity magnesium sulfate whiskers, such as a mica, A titanate-acid calcium whisker, a boric-acid aluminum whisker, sepiolite, Fibrous fillers, such as PMF (Processed Mineral Fiber), xonotlite, titanate-acid potash, and ERESUTADAITO; balloon-like fillers, such as a glass balloon and a fly ash balloon, etc. can be used.

[0139] In this invention, also among these, hydroxides, such as talc, an aluminum hydroxide, and a magnesium hydroxide, are used preferably, and especially a hydroxide with a mean particle diameter of 0.01-50 micrometers is used preferably. In addition, mean particle diameter can be measured by the liquid phase sedimentation approach. Moreover, even if not processed, surface treatment of the inorganic filler, especially talc which are used by this invention may be carried out beforehand. Specifically as an example, processing agents, such as a silane coupling agent, a higher fatty acid, a fatty-acid metal salt, a partial saturation organic acid, organic titanate, resin acid, and a polyethylene glycol, are used for this surface treatment — chemical or physical processing is mentioned. If the talc with which such surface treatment was performed is used, the inner sheathing material for automobiles and a gas

tank excellent also in weld reinforcement, paintwork, and fabricating-operation nature can be obtained. Moreover, if a hydroxide is used as an inorganic filler, fire-resistant grant and low surface gloss-ization will be attained, and it will be used suitable for wallpaper, building materials, etc.

[0140] Two or more sorts of above inorganic fillers may be used together. Although especially the loadings of the inorganic filler used by this invention are not limited, when an inorganic filler is talc, it is desirable 5 - 50 weight section and to blend at a rate of 10 - 40 weight section preferably to the syndiotactic propylene copolymer 100 weight section. Moreover, when an inorganic filler is a hydroxide, it is desirable the 100 - 800 weight section and to blend at a rate of the 200 - 600 weight section preferably to the syndiotactic propylene copolymer 100 weight section.

[0141] Furthermore by this invention, organic fillers, such as high styrene, a lignin, and re-rubber, can also be used with such an inorganic bulking agent.

a Plastic solid — the thermoplastics constituent concerning above this inventions can be fabricate and use for the Plastic solid of the various configurations which can use for a well-known polyolefine application widely conventionally, for example, contain a medical device, a food container, stationery, daily needs (a cleaner bumper, a cutting mat, a bath lid, infusion set), automobile inner package material, etc. as a sheet, un-extend or an oriented film (a cool storage bag, a makeup film, a tablecloth, book jacket), a filament, and a tube.

[0142] Specifically, the Plastic solid acquired by the well-known thermoforming approaches, such as extrusion molding, injection molding, inflation molding, blow molding, extrusion blow molding, injection blow molding, press forming, a vacuum forming, calender shaping, and foaming, is mentioned as a Plastic solid. The Plastic solid which gives several examples to below and is applied to invention is explained. Although the configuration and especially a product class are not limited when the Plastic solid concerning this invention is for example, an extrusion-molding object, a sheet, a film (un-extending), a tire sidewall, a tire tread, a belt, a wiper blade, various packing (o ring etc.), diaphragm, a glass channel, a belt, a pipe, a hose, a wire covering, a filament, etc. are mentioned, for example.

[0143] In case extrusion molding of the thermoplastics constituent of this invention is carried out, it can fabricate in a sheet or a film (un-extending), a pipe, a tube, etc. by extruding the thermoplastics constituent of this invention which could adopt well-known equipment for launching and a well-known process condition conventionally, for example, was fused using the monopodium screw extruder, the kneading extruder, the ram extruder, the gear extruder, etc. from the dice of the configuration of requests, such as a T die.

[0144] An oriented film can extend above extrusion sheets or extruded films (un-extending) by the well-known drawing approaches, such as for example, the tenter method (in every direction drawing and length-and-breadth drawing), a simultaneous biaxial-stretching method, and a uniaxial-stretching method, and can obtain them. In the case of biaxial stretching, in the case of about 20 to 70 times, and uniaxial stretching, the draw magnification at the time of extending a sheet or an unstretched film is usually about 2 to 10 times. It is desirable to obtain an oriented film with a thickness of about 5-200 micrometers by drawing.

[0145] Moreover, a tubular blown film can also be manufactured as a film-like Plastic solid. If inflation molding of the thermoplastics constituent of this invention is carried out, it will be hard to produce drawdown. A filament can be manufactured by extruding the thermoplastics constituent of this invention fused, for example through a spinneret. Thus, the obtained filament may be extended further. As for this drawing, it is [ that what is necessary is just to carry out to extent in which at least 1 shaft orientations of a filament carry out molecular orientation ] desirable to usually carry out for an about 5 to 10-time scale factor.

[0146] Well-known conditions can be conventionally used for an injection-molding object using well-known injection-molding equipment, and it can injection mold and manufacture the thermoplastics constituent of this invention in various configurations. The trim material for automobile inner packages, the sheathing material for automobiles, housing of home electronics, a container, etc. can be broadly used for the injection-molding object which consists of a thermoplastics constituent of this invention. Well-known conditions can be conventionally used for a blow molding object using well-known blow molding equipment, and it can manufacture them by carrying out blow molding of the thermoplastics constituent of this invention.

[0147] For example, in extrusion blow molding, the thermoplastics constituent of this invention can be extruded in the state of [ die ] melting with a resin temperature of 100 degrees C - 300 degrees C, tube-like parison can be formed, after holding parison subsequently to the inside of the metal mold of a request configuration, air can be blown, and a blow molding object can be manufactured by fixing to metal mold with the resin temperature of 130 degrees C - 300 degrees C. As for a drawing (blow) scale factor, it is desirable in a longitudinal direction that they are about 1.5 to 5 times.

[0148] Moreover, the thermoplastics constituent of this invention can be injected to parison metal mold with the resin temperature of 100 degrees C - 300 degrees C, parison can be fabricated in injection blow molding, after holding parison subsequently to the inside of the metal mold of a request configuration, air can be blown, and a blow molding object can be manufactured by fixing to metal mold with the resin temperature of 120 degrees C - 300 degrees C. it is 1.3 to 2.5 times the drawing (blow) scale factor of this in a lengthwise direction at 1.1 to 1.8 times, and a longitudinal direction — it comes out and a certain thing is desirable.

[0149] The base material at the time of a mould \*\*\*\*\* Plastic solid being mentioned as a press-forming object, for example, carrying out press forming of a base material and the epidermis material simultaneously, and carrying out compound unification shaping (mould \*\*\*\*\* shaping) of both can be formed with the thermoplastics constituent of this invention. Specifically as such a mould \*\*\*\*\* Plastic solid, inner package material for automobiles, such as a door trim, a rear package trim, a seat-back garnish, and an instrument panel, is

mentioned.

[0150] The Plastic solid acquired from the thermoplastics constituent of this invention is excellent in the balance of thermal resistance, abrasion resistance, and flexibility, and excellent in transparency. In addition, such a Plastic solid can be used also for the application for which transparency is not needed.

[0151]

[Effect of the Invention] The thermoplastics constituent concerning this invention is excellent in the balance of thermal resistance, abrasion resistance, and flexibility, and excellent in transparency. The Plastic solid concerning this invention is excellent in the balance of thermal resistance, abrasion resistance, and flexibility, and excellent in transparency.

[0152]

[Example] Hereafter, although this invention is explained still more concretely based on an example, this invention is not limited to these examples. Object sex-test conditions etc. are described below.

1. Hauling modulus of elasticity (a young modulus (YM), MPa); based on JIS K6301, it measured at 23 degrees C by :30mm and hauling rate:30 mm/min between spans using the JIS No. 3 dumbbell.
2. JIS A degree of hardness; follow JIS K 6301 and it is JIS. A degree of hardness (HS) was measured.
3. Needle trespass temperature (TMA, \*\*); based on JIS K7196, use a test piece with a thickness of 2mm and it is 2kg/cm<sup>2</sup> to the flat-surface indenter of 1.8mmphi at the programming rate of 5 degrees C / min. The pressure was put and needle penetration temperature was searched for from the TMA curve.
4. Hayes (HAZE, %); it measured using the test piece with a thickness of 1mm with the digital turbidity meter "NDH-20D" by Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.
5. Abrasion Resistant Test (DeltaGloss, %)

Using the product made from an Oriental energy machine, and the \*\*\*\* abrasion tester, using the test piece with a thickness of 2mm, the bonnet was worn out in the head of 45R and 470g of wear indenters made from SUS, this wore the sample in cotton sail cloth #10 in 23 degrees C, 100 counts of a round trip, 33 both-way rates / min, and stroke 100mm, and gross rate-of-change deltaGloss before and behind that was calculated as follows.

[0153] The Glossx1006. oilproof (deltaV, %) before deltaGloss= (Gloss after the Gloss-wear before wear) / wear JIS It is based on K6258 and they are 72 hours and JIS at 70 degrees C. The volume change after dipping in a No. 3 oil was measured.

7. Melting Point (Tm, \*\*) and Glass Transition Temperature (Tg, \*\*)

It asks for the endoergic curve of DSC and temperature of the maximum peak location is set to Tm.

[0154] After measurement having put the sample in the aluminum pan, having carried out temperature up to 200 degrees C by part for 100-degree-C/and holding it for 5 minutes at 200 degrees C, it was lowered to -150 degrees C by part for 10-degree-C/, and it asked for it from the endoergic curve at the time of subsequently carrying out temperature up by part for 10-degree-C/.

8. Limiting Viscosity [Eta]

It measured in 135 degrees C and a decalin.

[0155] 9. It measured at 140 degrees C with the alt.dichlorobenzene solvent using Mw/Mn gel permeation chromatography (GPC).

[0156]

[The synthetic example 1] (Composition of syndiotactic propylene ethylene and a DMDT copolymer) To reduced pressure drying and the 1.5l. autoclave which has carried out the nitrogen purge 1.0ml is added so that may add 606.8ml of heptanes, it may continue in ordinary temperature, the 1.0 millimols / ml toluene solution of triisobutylaluminum may be converted into an aluminum atom and the amount may serve as 1.0 millimols. It is 50.7l. (25-degree-C, one atmospheric pressure), 4, and 8-dimethyl about a propylene under churning. - 10.9ml (DMDT) of 1, 4, and 8-deca trien was inserted in, temperature up was started, and 50 degrees C was made to reach. Then, the inside of a system was pressurized so that it might be set to 7.5kg/cm<sup>2</sup>G with ethylene, 15ml (0.004 mM/ml) of toluene solutions of 3.00ml and triphenyl cull BENIUMU tetrapod (pentafluorophenyl) borate was added for the heptane solution (0.001 mM/ml) of the diphenylmethylen (cyclopentadienyl) (fluorenyl) zirconium dichloride compounded by the well-known approach, and copolymerization of a propylene, ethylene, and DMDT was made to start. Diphenylmethylen (cyclopentadienyl) (fluorenyl) zirconium dichloride was [ 0.004 millimols / liter, and the triphenyl cull BENIUMU tetrapod (pentafluorophenyl) borate of the catalyst concentration at this time ] 0.08 millimols / liter to the whole system.

[0157] Internal pressure was held to 7.2kg/cm<sup>2</sup>G by supplying ethylene continuously during the polymerization. 10 minutes after starting a polymerization, the polymerization reaction was suspended by adding methyl alcohol. After depressuring, "the water solution which added 5ml of concentrated hydrochloric acid to 1l. of water" was used for the polymer solution at a rate of 1:1 to ejection and this polymer solution, this polymer solution was washed, and catalyst residue was made to shift to the aqueous phase. After putting this catalyst mixed solution, separation clearance of the aqueous phase was carried out, distilled water washed twice further and oily water separation of the polymerization liquid phase was carried out. Subsequently, after contacting the polymerization liquid phase by which oily water separation was carried out to the bottom of the acetone of the amount of 3 times, and strong churning and depositing a polymer, the acetone fully washed and the solid-state section (copolymer) was extracted by filtration. It dried by 130 degrees C and 350mmHg under the nitrogen negotiation for 12 hours.

[0158] The yield of the propylene ethylene and the DMDT copolymer obtained as mentioned above is 70g. Limiting viscosity [eta] is 1.7 dl/g and glass transition temperature is -27 degrees C. An ethylene content is 20-mol % to a

total of 100-mol % of a propylene content and an ethylene content. The iodine number is 6.1g/100g. SP value was 0.91, a DMDT content is 0.98-mol % to a total of 100-mol % of a propylene content and an ethylene content, and Tm was not observed [ molecular weight distribution (Mw/Mn) are 2.1 and ].

[0159]

[The synthetic example 2] An approach given in JP,2-274763,A is followed. (Composition of syndiotactic polypropylene) The catalyst which consists of diphenylmethylen (cyclopentadienyl) fluorenyl zirconium dichloride and methyl aluminoxane is used. The melt flow index of the syndiotactic polypropylene obtained by the bulk-polymerization method of a propylene under existence of hydrogen It was 4.4g / 10 minutes, and the molecular weight distribution by GPC was 2.3, the syndiotactic triad molar fraction (rr molar fraction) measured by <sup>13</sup>C-NMR was 82.3%, Tm measured by differential scan calorimetric analysis was 127 degrees C, and Tc was 57 degrees C.

[0160]

[Example 1] The syndiotactic propylene ethylene and the DMDT copolymer 60 weight section obtained in the synthetic example 1; and the syndiotactic polypropylene 40 weight section obtained in the synthetic example 2 were mixed, 0.2 weight section addition of the cross linking agent (PH25B, Nippon Oil & Fats make) was carried out at this, and the pellet which is the bridge formation object of a thermoplastics constituent was obtained by melting kneading.

[0161] After fabricating in application-of-pressure (100kg/cm<sup>2</sup>) 2 minutes for the hot-platen temperature of 190 degrees C, and remaining-heat 6 minutes using the above-mentioned pellet, the sheet of 1mm thickness was produced by moving to a press-forming machine with a hot-platen temperature of 20 degrees C, and carrying out application-of-pressure (100kg/cm<sup>2</sup>) cooling. A result is shown in a table 2.

[0162]

[The synthetic example 3] (Composition of a syndiotactic propylene ethylene copolymer) In addition, 50.7l. (25-degree-C, one atmospheric pressure) insertion of the 0.3ml of the propylenes was carried out under churning so that might add 750ml of heptanes, it might continue in ordinary temperature, the 1.0 millimols / ml toluene solution of triisobutylaluminum might be converted into an aluminum atom and the amount might serve as 0.3 millimols, temperature up was started to reduced pressure drying and the 1.5l. autoclave which has carried out the nitrogen purge, and it was made to reach 30 degrees C. Then, the inside of a system was pressurized so that it might be set to 5.5kg/cm<sup>2</sup>G with ethylene, 2.0ml (0.002 mM/ml) of toluene solutions of 3.75ml and triphenyl cull BENIUMU tetrapod (pentafluorophenyl) borate was added for the heptane solution (0.0002 mM/ml) of the diphenylmethylen (cyclopentadienyl) (fluorenyl) zirconium dichloride compounded by the well-known approach, and copolymerization of a propylene and ethylene was made to start. Diphenylmethylen (cyclopentadienyl) (fluorenyl) zirconium dichloride was [ 0.001 millimols / liter, and the triphenyl cull BENIUMU tetrapod (pentafluorophenyl) borate of the catalyst concentration at this time ] 0.004 millimols / liter to the whole system.

[0163] Internal pressure was held to 5.5kg/cm<sup>2</sup>G by supplying ethylene continuously during the polymerization. 30 minutes after starting a polymerization, the polymerization reaction was suspended by adding methyl alcohol. After depressuring, "the water solution which added 5ml of concentrated hydrochloric acid to 1l. of water" was used for the polymer solution at a rate of 1:1 to ejection and this polymer solution, this polymer solution was washed, and catalyst residue was made to shift to the aqueous phase. After putting this catalyst mixed solution, separation clearance of the aqueous phase was carried out, distilled water washed twice further and oily water separation of the polymerization liquid phase was carried out. Subsequently, after contacting the polymerization liquid phase by which oily water separation was carried out to the bottom of the acetone of the amount of 3 times, and strong churning and depositing a polymer, the acetone fully washed and the solid-state section (copolymer) was extracted by filtration. It dried by 130 degrees C and 350mmHg under the nitrogen negotiation for 12 hours.

[0164] The yield of the propylene ethylene copolymer obtained as mentioned above was 50g, the limiting viscosity [eta] measured in 135-degree-C decalin was 2.4 dl/g, glass transition temperature was -28 degrees C, the ethylene content was 24-mol %, and the molecular weight distribution (Mw/Mn) measured by GPC were 2.9.

[0165]

[The example 1 of a comparison] The syndiotactic propylene ethylene copolymer 60 weight section obtained in the synthetic example 3 and the syndiotactic propylene 40 weight section obtained in the synthetic example 2 were mixed, and the pellet which is the bridge formation object of a syndiotactic polypropylene constituent about a cross linking agent (PH25B: Nippon Oil & Fats make) was obtained by 0.2 weight \*\*\*\*\* and melting kneading to this.

[0166] After fabricating in application-of-pressure (100kg/cm<sup>2</sup>) 2 minutes for the hot-platen temperature of 190 degrees C, and remaining-heat 6 minutes using the above-mentioned pellet, the sheet of 1mm thickness was produced by moving to a press-forming machine with a hot-platen temperature of 20 degrees C, and carrying out application-of-pressure (100kg/cm<sup>2</sup>) cooling. Sheet physical properties are shown in a table 2.

[0167]

[A table 2]

表 2

|       | 熱可塑性樹脂組成物（重量部）                                     | YM<br>(MPa) | JIS<br>A硬度 | TMA<br>(℃) | HAZE<br>(%) | 耐油性<br>ΔV<br>(%) | 耐摩耗性<br>ΔGLOSS<br>(%) |
|-------|--|-------------|------------|------------|-------------|------------------|-----------------------|
| 実施例 1 | ブチレン・エチレン・DMDT 共重合体 : 60<br>シンジ オクテティックホリブチレン : 40 | 13.3        | 80.2       | 121.7      | 2.3         | 57               | 47.5                  |
| 比較例 1 | エチレン・ブチレン共重合体 : 60<br>シンジ オクテティックホリブチレン : 40       | 11.8        | 78.2       | 120.3      | 2.7         | 77               | 67.5                  |

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-97323

(P2002-97323A)

(43) 公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テームコード(参考)        |
|---------------------------|-------|---------------|-------------------|
| C 0 8 L 23/12             |       | C 0 8 L 23/12 | 4 F 0 7 0         |
| C 0 8 F 4/645             |       | C 0 8 F 4/645 | 4 F 0 7 1         |
| C 0 8 J 3/24              | C E S | C 0 8 J 3/24  | C E S Z 4 J 0 0 2 |
| 5/00                      |       | 5/00          | 4 J 0 2 8         |
| C 0 8 K 3/30              |       | C 0 8 K 3/30  | 4 J 1 2 8         |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-285286(P2000-285286)

(22) 出願日 平成12年9月20日(2000.9.20)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 森 亮 二

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 黒 岩 工 礼

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物およびこれからなる成形体

(57) 【要約】

【課題】耐熱性、耐摩耗性および柔軟のバランスに優れ、透明性に優れた熱可塑性樹脂組成物およびこれからなる成形体を提供すること。

【解決手段】熱可塑性樹脂組成物は、(a)プロピレン単位と、(b)プロピレン以外の炭素原子数2~20のオレフィン単位と、(c)ポリエン単位とからなり、

(a)単位を99~50モル%、(b)単位を1~50モル%の量で含み、(a)単位と(b)単位との合計量100モル%に対して前記(c)単位を0.01~30モル%の量で含み、かつ実質的にシンジオタクティック構造であるシンジオタクティックプロピレン共重合体

(i)と、(ii)シンジオタクティックプロピレン重合体(ii)とからなり、共重合体(i)を1~99重量部、重合体(ii)を99~1重量部((i)+(ii)=100重量部)の量で含有するプロピレン系樹脂組成物が架橋されてなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) (a) プロピレンから導かれる繰返し単位と、(b) プロピレン以外の炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる繰返し単位と、(c) 共役ポリエンおよび非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンから導かれる繰返し単位とからなり、前記(a)単位と(b)単位との合計量を100モル%としたとき前記(a)単位を99～50モル%の量で含み、前記

(b)単位を1～50モル%の量で含み、前記(a)単位と(b)単位との合計量100モル%に対して前記

(c)単位を0.01～30モル%の量で含み、かつ実質的にシンジオタクティック構造であるシンジオタクティックプロピレン共重合体と、(ii)シンジオタクティックプロピレン重合体とからなり、前記シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)を1～99重量部、前記シンジオタクティックプロピレン重合体(ii)を99～1重量部(但し、(i)+(ii)=100重量部)の量で含有するプロピレン系樹脂組成物が架橋されてなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 (i) (a) プロピレンから導かれる繰返し単位と、(b) プロピレン以外の炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる繰返し単位と、(c) 共役ポリエンおよび非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンから導かれる繰返し単位とからなり、前記(a)単位と(b)単位との合計量を100モル%としたとき前記(a)単位を99～50モル%の量で含み、前記

(b)単位を1～50モル%の量で含み、前記(a)単位と(b)単位との合計量100モル%に対して前記

(c)単位を0.01～30モル%の量で含み、かつ実質的にシンジオタクティック構造であるシンジオタクティックプロピレン共重合体と、(ii)シンジオタクティックプロピレン重合体とからなるプロピレン系樹脂組成物が架橋されてなる架橋物と、(ii)シンジオタクティックプロピレン重合体とからなり、架橋前のシンジオタクティックプロピレン共重合体(i)およびシンジオタクティックプロピレン重合体(ii)に換算して、前記シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)を1～99重量部、前記シンジオタクティックプロピレン重合体(ii)を99～1重量部(但し、(i)+(ii)=100重量部)の量で含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 (i') (a) プロピレンから導かれる繰返し単位と、(b) プロピレン以外の炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる繰返し単位と、(c) 共役ポリエンおよび非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンから導かれる繰返し単位とからなり、前記(a)単位と(b)単位との合計量を100モル%としたとき

前記(a)単位を99～50モル%の量で含み、前記

(b)単位を1～50モル%の量で含み、前記(a)単位と(b)単位との合計量100モル%に対して前記

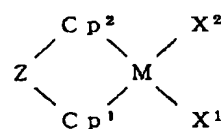
(c)単位を0.01～30モル%の量で含み、かつ実質的にシンジオタクティック構造であるシンジオタクティックプロピレン共重合体(i)が架橋されてなる架橋物と、(ii)シンジオタクティックプロピレン重合体とからなり、前記架橋物(i')を1～99重量部、前記シンジオタクティックプロピレン重合体(ii)を99～1重量部(但し、(i')+(ii)=100重量部)の量で含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 上記架橋が架橋剤の存在下、または電子線架橋により行われた請求項1ないし3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

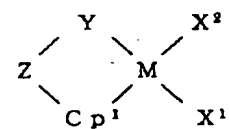
【請求項5】 前記シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)が、135℃のデカリン中で測定した極限粘度が0.01～10dl/gの範囲にあり、ゲルパーミューションクロマトグラフィーにより求めた分子量分布が4以下であり、ガラス転移温度が30℃以下である請求項1ないし4のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 前記シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)が、(A)下記一般式(I)または(II)で表される遷移金属錯体と、(B)(B-1)前記(A)中の遷移金属Mと反応しイオン性の錯体を形成する化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる少なくとも1つの触媒系の存在下に得られたものである請求項1ないし5のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物；

【化1】



(I)



(II)

(式(I)、(II)中、MはTi、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuを示し、Cp<sup>1</sup>およびCp<sup>2</sup>はMとπ結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基を示し、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子を示し、Yは窒素原子、酸素原子、リン原子または硫黄原子を含有する配位子であり、ZはC、O、B、S、Ge、SiもしくはSn原子またはこれらの原子を含有する基を示す。)

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】



【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂組成物およびこれからなる成形体に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアセタールなどの熱可塑性樹脂は、優れた加工性、耐薬品性、電気的性質、機械的性質などを有しているため、射出成形品、中空成形品、フィルム、シートなどに加工され各種用途に用いられている。しかしながら用途によっては、柔軟性、接着性、耐摩耗性などが充分とはいえない場合がある。

【0003】柔軟性を有する熱可塑性樹脂としては、シンジオタクティックポリプロピレン、ジエン系ゴム、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ジエン共重合ゴムなどが知られている。シンジオタクティックポリプロピレンは、バナジウム化合物とエーテルおよび有機アルミニウムからなる触媒の存在下に低温重合により得られることが知られている。しかしながらこの方法で得られるポリマーは、そのシンジオタクティシティーが低く、本来のシンジオタクティックな性質を有しているとは言いがたかった。またシンジオタクティックペンタッド分率が0.7を超えるようなタクティシティーの高いポリプロピレンは、非対称な配位子を有する遷移金属触媒とアルミノキサンからなる触媒の存在下に得られることがJ. A. Ewenらにより初めて発見された (J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256)。上記J. A. Ewenらの方法により得られたポリマーは、シンジオタクティシティーが高く、アイソタクティックポリプロピレンよりもエラストックな性質を有していたが、これを軟質な成形材料として、例えば、軟質塩化ビニルや加硫ゴムなどが使用されている分野に利用しようとする場合、その柔軟性やゴム弾性、機械的強度は充分なものではなかった。

【0004】ジエン系ゴムの代表例としては、天然ゴム(NR)、イソプレングム(IR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ニトリルゴム(NBR)、水素化ニトリルゴムなどが挙げられる。これらのジエン系ゴムのうち、天然ゴム(NR)、イソプレングム(IR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)は、加工性、強度などの特性に優れていることから、タイヤ、自動車部品、一般工業用部品などの用途に広く用いられている。しかしながら、これらのジエン系ゴムは、耐候性、耐オゾン性に劣っているため、その製品寿命が短いという問題がある。

【0005】エチレン・プロピレン・ジエン共重合体に代表されるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合体ゴムは、強度特性、耐熱性、耐候性などに優れているため、自動車部品、工業用ゴム部品、電気絶縁材、土木建材用品などの用途に広く用いられている。しかしながら、耐熱性、耐摩耗性などに劣っているため、用途に限られるという問題がある。

【0006】上記問題を解決するために、エチレン・プ

ロピレン・ジエン共重合体ゴムにアイソタクティックポリプロピレンなどを配合したり、またこの組成物を架橋したりする手法が報告されているが、この方法により得られる樹脂組成物からなる成形物は、耐熱性、柔軟性はある程度良好であるものの、耐摩耗性は未だ改善の余地があり、また成形性、特に流動性が低下したりする問題がある。

【0007】本発明者らは、このような状況に鑑み鋭意研究した結果、特定のシンジオタクティックプロピレン共重合体の架橋物を含む熱可塑性樹脂組成物は、耐熱性、耐摩耗性、柔軟性および透明性に優れることを見出して本発明を完成するに至った

【0008】

【発明の目的】本発明は、耐熱性、耐摩耗性および柔軟性のバランスに優れ、透明性に優れた樹脂材料および成形体を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、(i) (a)プロピレンから導かれる繰返し単位と、(b)プロピレン以外の炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる繰返し単位と、(c)共役ポリエンおよび非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンから導かれる繰返し単位とからなり、前記(a)単位と(b)単位との合計量を100モル%としたとき前記(a)単位を99~50モル%の量で含み、前記(b)単位を1~50モル%の量で含み、前記(a)単位と(b)単位との合計量100モル%に対して前記(c)単位を0.01~30モル%の量で含み、かつ実質的にシンジオタクティック構造であるシンジオタクティックプロピレン共重合体と、(ii)シンジオタクティックプロピレン重合体とからなり、前記シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)を1~99重量部、前記シンジオタクティックプロピレン重合体(ii)を99~1重量部(但し、(i)+(ii)=100重量部)の量で含有するプロピレン系樹脂組成物が架橋されてなることを特徴としている。

【0010】本発明の他の態様に係る熱可塑性樹脂組成物は、(i)シンジオタクティックプロピレン共重合体と、(ii)シンジオタクティックプロピレン重合体とからなるプロピレン系樹脂組成物が架橋されてなる架橋物と、(ii)シンジオタクティックプロピレン重合体とからなり、架橋前のシンジオタクティックプロピレン共重合体(i)およびシンジオタクティックプロピレン重合体(ii)に換算して、前記シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)を1~99重量部、前記シンジオタクティックプロピレン重合体(ii)を99~1重量部(但し、(i)+(ii)=100重量部)の量で含有することを特徴としている。

【0011】本発明の他の態様に係る熱可塑性樹脂組成

物は、(i') シンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) が架橋されてなる架橋物と、(ii) シンジオタクティックプロピレン重合体とからなり、前記架橋物 (i') を 1~99 重量部、前記シンジオタクティックプロピレン重合体 (ii) を 99~1 重量部 (但し、(i') + (ii) = 100 重量部) の量で含有することを特徴としている。

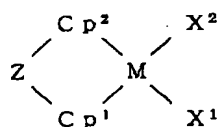
【0012】本発明では上記架橋が架橋剤の存在下に行われたことが好ましく、電子線架橋により行われたことも好ましい。本発明では前記シンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) が、135℃のデカリン中で測定した極限粘度が 0.01~1.0 dl/g の範囲にあり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた分子量分布が 4 以下であり、ガラス転移温度が 30℃以下であることが好ましい。

【0013】また前記シンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) が、(A) 下記一般式 (I) または (I') で表される遷移金属錯体と、(B) (B-1) 前記

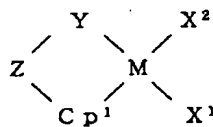
(A) 中の遷移金属 M と反応しイオン性の錯体を形成する化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (B-3) 有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物とからなる少なくとも 1 つの触媒系の存在下に得られたものであることが好ましい；

【0014】

【化2】



(I)



(II)

【0015】(式 (I)、(II) 中、M は Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、Sm または Ru を示し、Cp<sup>1</sup> および Cp<sup>2</sup> は M と π 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基を示し、X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子を示し、Y は窒素原子、酸素原子、リン原子または硫黄原子を含有する配位子であり、Z は C、O、B、S、Ge、Si もしくは Sn 原子またはこれらの原子を含有する基を示す。)

本発明に係る成形体は、上記熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴としている。

【0016】本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、耐熱性、耐摩耗性および柔軟性バランスに優れ、透明性にも優れている。

【0017】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物およびこれからなる成形体について具体的に説明する。本発明に係る熱可塑性樹脂組成物には、シンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) と、シンジオタクティックプロピレン重合体 (ii) とからなるプロピレン系樹脂組成物が架橋されてなるもの、シンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) と、シンジオタクティックプロピレン重合体 (ii) とからなるプロピレン系樹脂組成物が架橋されてなる架橋物と、シンジオタクティックプロピレン重合体 (ii) とからなるもの、シンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) が架橋されてなる架橋物 (i') と、シンジオタクティックプロピレン重合体 (ii) とからなるものがある。

【0018】(i) シンジオタクティックプロピレン共重合体

本発明で用いられるシンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) は、(a) プロピレンから導かれる繰り返し単位と、(b) プロピレン以外の炭素原子数 2~20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる繰り返し単位と、(c) 共役ポリエンおよび非共役ポリエンから選ばれる少なくとも 1 種のポリエンから導かれる繰り返し単位とからなる。

【0019】前記 (b) 単位は、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラドデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの直鎖状または分岐状の α-オレフィン；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの環状オレフィンなどのプロピレンを除く炭素原子数 2~20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる繰り返し単位である。

【0020】本発明では (b) 単位は、エチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンおよび 1-デセンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる繰り返し単位であることが好ましく、特にエチレンまたはブテンから導かれる繰り返し単位であることが好ましい。(b) 単位は、2 種以上含まれていてもよい。

【0021】前記 (c) 単位は、下記共役ポリエンおよび非共役ポリエンから選ばれる少なくとも 1 種のポリエンから導かれる繰り返し単位である。共役ポリエンとして具体的には、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-ヘプタジエン、1,3-オクタジエン、1-フェニル-1,3-ブタジエン、1-フェニル-2,4-ペンタジエン、イソプレン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2-プロピル-1,3-ブタジエン、2-ブチル-1,3-ブタジエン、2-ペンチル-1,3-ブタジエン、2-ヘキシル-1,3-ブタジエン、2-ヘプチル-1,3-ブタジエン、2-オクチル-1,3-ブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエンなどの共役ジエン；1,3,5-ヘキサトリエンなどの共役トリエンなどが挙げられる。これらのうちでは、ブタジエン、イソプレン

ン、ペンタジエン、ヘキサジエン、オクタジエンが好ましく、ブタジエン、イソプレンが共重合性に優れる点で特に好ましい。

【0022】非共役ポリエンとして具体的には、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-エチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘプタジエン、5-エチル-1,4-ヘプタジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、5-エチル-1,5-ヘプタジエン、4-メチル-1,4-オクタジエン、5-メチル-1,4-オクタジエン、4-エチル-1,4-オクタジエン、5-エチル-1,4-オクタジエン、5-メチル-1,5-オクタジエン、6-メチル-1,5-オクタジエン、5-エチル-1,5-オクタジエン、6-エチル-1,5-オクタジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、4-メチル-1,4-ノナジエン、5-メチル-1,4-ノナジエン、4-エチル-1,4-ノナジエン、5-エチル-1,4-ノナジエン、5-メチル-1,5-ノナジエン、6-メチル-1,5-ノナジエン、5-エチル-1,5-ノナジエン、6-エチル-1,5-ノナジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,7-ノナジエン、8-メチル-1,7-ノナジエン、7-エチル-1,7-ノナジエン、5-メチル-1,4-デカジエン、5-エチル-1,4-デカジエン、5-メチル-1,5-デカジエン、6-メチル-1,5-デカジエン、5-エチル-1,5-デカジエン、6-エチル-1,5-デカジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-エチル-1,6-デカジエン、7-エチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,7-デカジエン、8-メチル-1,7-デカジエン、7-エチル-1,7-デカジエン、8-メチル-1,7-デカジエン、8-エチル-1,7-デカジエン、8-メチル-1,8-デカジエン、9-メチル-1,8-デカジエン、8-エチル-1,8-デカジエン、9-メチル-1,8-ウンデカジエンなどの非共役ジエン；6,10-ジメチル-1,5,9-ウンデカトリエン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン、6,9-ジメチル-1,5,8-デカトリエン、6,8,9-トリメチル-1,5,8-デカトリエン、6-エチル-10-メチル-1,5,9-ウンデカトリエン、4-エチリデン-1,6-オクタジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、7-エチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、4-エチリデン-1,6-デカジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-1,7-ノナジエン、8-メチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン、4-エチ

リデン-1,7-ウンデカジエンなどの非共役トリエンなどが挙げられる。

【0023】このような非共役ポリエンは、架橋した場合に耐摩耗性に優れるなどの点で好ましい。これらの中には5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン (DCPD)、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン (DMDT)、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン (EMND) が望ましい。

(c) 単位は、2種以上含まれていてもよい。

【0024】シンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) は、(a) 単位と (b) 単位との合計量を100モル%としたとき (a) 単位を通常99～50モル%、好ましくは98～60モル%、特に好ましくは90～65モル%の量で含み、(b) 単位を通常1～50モル%、好ましくは1～40モル%、さらに好ましくは5～35モル%の量で含んでいる。

【0025】このような量で (a) 単位および (b) 単位を含有するシンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) が架橋されてなる架橋物は、耐傷付き性に優れる。またこのようなシンジオタクティックプロピレン共重合体は、シンジオタクティックプロピレン重合体 (i) との相溶性が良好となり、得られる熱可塑性樹脂組成物は、充分な柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性を発揮する傾向がある。

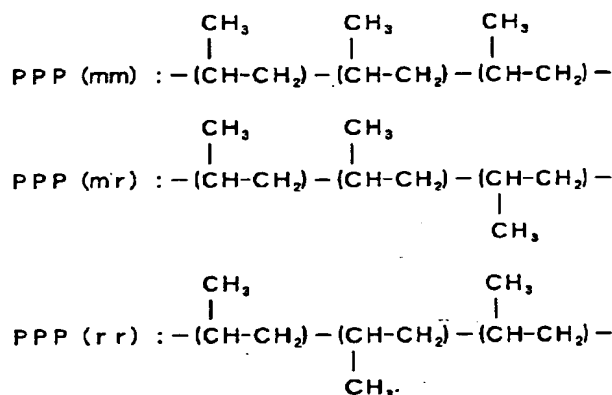
【0026】またシンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) は、前記 (a) 単位と (b) 単位との合計量100モル%に対して前記 (c) 単位を通常0.01～30モル%、好ましくは0.1～30モル%、さらに好ましくは0.1～20モル%の量で含んでいる。本発明で用いられるシンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) は、実質的にシンジオタクティック構造であり、シンジオタクティシティーパラメーターは0.6以上、好ましくは0.7以上であり、シンジオタクティシティーパラメーターがこのような範囲にあると結晶化速度が速く、加工性に優れる。なお、本明細書において実質的にシンジオタクティック構造であるとは、シンジオタクティシティーパラメーターが0.6以上であることを意味する。

【0027】ここでシンジオタクティシティーパラメーターについて説明する。このシンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) のシンジオタクティシティーパラメーター (以下「SP値」ということがある。) は、シンジオタクティックプロピレン共重合体の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルおよび下記式 (1) により、頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖部の第2単位目の側鎖メチル基の強度 (面積) 比として求められる。

【0028】

$$\text{SP値} = \frac{\text{第三領域 (19.5} \sim \text{20.3ppm) のシグナル面積}}{\{\text{第一領域 (21.0} \sim \text{21.9ppm) のシグナル面積} + \text{第二領域 (20.3} \sim \text{21.0ppm) のシグナル面積} + \text{第三領域 (19.5} \sim \text{20.3ppm) のシグナル面積}\}} \quad \cdots (1)$$

【0029】  
【化3】

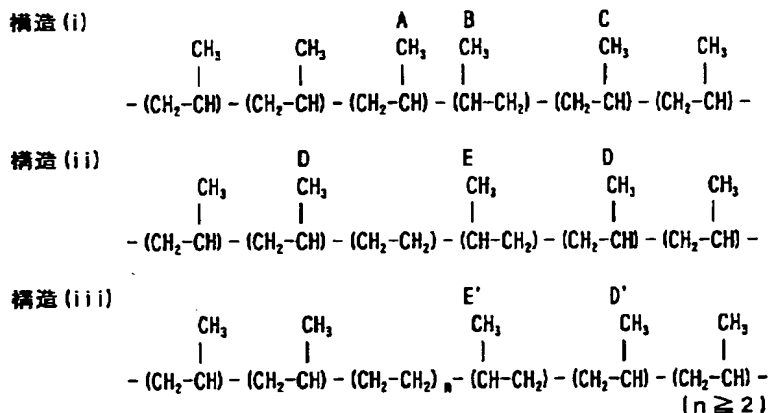


【0032】このメチル基ピーク面積は、EPE連鎖中の第2単位（プロピレン単位）のメチン基（32.9 ppm付近で共鳴）のピーク面積から求めることができる。

(i)、(ii) および (iii) で示されるような位置不規則単位中のメチル基 C~E' に由来するピークが観察される。

【0033】第2領域では、メチル基Cピーク、メチル基Dピークおよびメチル基D'ピークが観測され、第3領域では、メチル基Eピークおよびメチル基E'ピークが観測される。なお位置不規則単位(i)～(iii)中のメチル基中、メチル基Aピークおよびメチル基Bピークは、それぞれ17.3 ppm、17.0 ppmで観測され、第1～3領域内では観測されない。

【0034】  
【化4】



p m 付近および 3 4. 5 p p m 付近) のピーク面積の和の 1/2 より求めることができる。

【0036】メチル基D'のピーク面積は、構造(ii)のメチル基E'に隣接するメチン基に基づくピーク

(33.3 ppm付近)の面積より求めることができる。メチル基Eのピーク面積は、隣接するメチン炭素(33.7 ppm付近)のピーク面積より求めることができる。メチル基E'のピーク面積は、隣接するメチン炭素(33.3 ppm付近)のピーク面積より求めることができる。

【0037】したがってこれらのピーク面積を第2領域および第3領域の全ピーク面積より差し引くことにより、頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖中の第2プロピレン単位の側鎖メチル基のピーク面積を求めることができる。なおスペクトル中の各炭素ピークは、文献(Polymer, 30, 1350(1989))を参考にして帰属することができる。

【0038】なお、このシンジオタクティック構造は、具体的には以下のようにして測定される。すなわち、試料0.35gをヘキサクロブタジエン2.0mlに加熱溶解させる。この溶液をガラスフィルター(G2)で濾過した後、重水素化ベンゼン0.5mlを加え、内径10mmのNMRチューブに装入する。そして日本電子製GX-500型NMR測定装置を用い、120℃で<sup>13</sup>C-NMR測定を行う。積算回数は、10,000回以上とする。

【0039】本発明の好ましい態様においては、(b)単位がエチレン単位であり、かつエチレン単位の含有量が(a)単位と(b)単位との合計量を100モル%としたときに1~40モル%の範囲にあり、SP値が0.6以上、好ましくは0.7以上である。このようなシンジオタクティックプロピレン共重合体(i)は、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が、通常0.01~1.0dl/g、好ましくは0.05~1.0dl/gの範囲にあることが望ましい。シンジオタクティックプロピレン共重合体の極限粘度[η]が前記範囲内にあると、該シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)の架橋物は、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性、耐動的疲労性などの特性に優れる。

【0040】またシンジオタクティックプロピレン共重合体(i)は、ヨウ素価が通常1~50、好ましくは4~40、さらに好ましくは6~30の範囲内にあることが望ましい。さらにシンジオタクティックプロピレン共重合体(i)は、単一のガラス転移温度を有し、かつ示差走査熱量計(DSC)によって測定したガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が、通常30℃以下、好ましくは20℃以下の範囲にあることが望ましい。シンジオタクティックプロピレン重合体(ii)のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が前記範囲内にあるシンジオタクティックプロピレン共重合体(i)の架橋物は、制振性、耐寒性、低温特性に優れる。

【0041】またシンジオタクティックプロピレン共重合体(i)は、DSCの吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T<sub>m</sub>)が、110℃未満、好ましくはT<sub>m</sub>が

存在しないことが好ましい。T<sub>m</sub>の測定は、試料をアルミパンに詰め、100℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持したのち、10℃/分で-150℃まで降温し、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求める。

【0042】シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>、ポリスチレン換算、M<sub>w</sub>:重量平均分子量、M<sub>n</sub>:数平均分子量)は4.0以下であることが好ましい。

シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)の製法  
このようなシンジオタクティックプロピレン共重合体(i)を製造するに際し、触媒として後述するようなメタロセン系触媒が好ましく用いられる。

【0043】また、シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)の製造の際には、上記触媒系に代えて特開平2-41303号公報、特開平41305号公報、特開平2-274703号公報、特開平2-274704号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平4-69394号公報、特開平5-17589号公報または特開平8-120127号公報に記載の触媒系を用いることもできる。

【0044】具体的には、上記「発明の技術的背景」の項で述べたJ. A. Ewenらの文献「J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256」に記載の触媒系を用いることもでき、また該文献に記載された化合物と異なる構造のものであっても、プロピレンの単独重合体を製造したときに、得られる重合体のシンジオタクティックtriad分率(A. ZambelliらMacromolecules vol 6 687(1973). 同vol 8 925(1975))が例えば、0.5以上程度の比較的タクティシティーが高い重合体を与える触媒系であれば利用でき、このような触媒系としては例えば、互いに非対称な配位子を有する架橋型遷移金属化合物と有機アルミニウムなどの助触媒とからなる触媒系が挙げられる。

【0045】このような触媒系を構成する互いに非対称な配位子を有する架橋型遷移金属化合物としては、例えば上記文献に記載されたジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ハフニウムジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランチタンジメチル、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0046】本発明で用いられるシンジオタクティックプロピレン共重合体(i)は、例えば上記のような触媒の存在下に、プロピレンと、プロピレンを除く炭素原子

数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、共役ポリエンおよび非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンとを、最終的に上記のような特性を有するように重合させることにより製造することができる。

【0047】重合は懸濁重合、溶液重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法では、重合媒体としてプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などの不活性炭化水素溶媒を用いることができ、またプロピレンを溶媒として用いることもできる。

【0048】重合は、懸濁重合法を実施する際には、通常-50～100℃、好ましくは0～90℃の温度で行われることが望ましく、溶液重合法を実施する際には、通常0～250℃、好ましくは20～200℃の温度で行われることが望ましい。また、気相重合法を実施する際には、重合は通常0～120℃、好ましくは20～100℃の温度で行われることが望ましい。重合は、通常常圧～10MPa、好ましくは常圧～5MPaの圧力下で行われる。

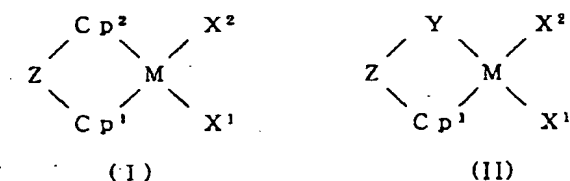
【0049】重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。得られるシンジオタクティックプロピレン共重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度、重合圧力を変化させることによって調節することができる。

【0050】本発明で用いられるシンジオタクティックプロピレン共重合体(i)は、より具体的には、例えば(A)下記一般式(I)または(II)で表される遷移金属錯体と、(B)(B-1)前記(A)中の遷移金属Mと反応しイオン性の錯体を形成する化合物(以下「イオン化イオン性化合物」ということがある。)(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる少なくとも1つの触媒系の存在下に、プロピレンと、プロピレンを除く炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、共役ポリエンおよび非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンとを共重合させて得られる。

【0051】(A)遷移金属錯体  
メタロセン系触媒を形成する遷移金属錯体は、下記一般式(I)または(II)で表される。

【0052】

【化5】



【0053】式(I)中、MはTi、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuを示し、好ましくはTi、ZrまたはHfである。Cp<sup>1</sup>およびCp<sup>2</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、Mとπ結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基である。さらに詳説すると、Cp<sup>1</sup>およびCp<sup>2</sup>は遷移金属Mに配位する配位子であり、シクロペンタジエニル基、インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、トリアルキルシリル基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0054】X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子である。具体的には、炭素原子数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基(—SO<sub>3</sub>R<sup>a</sup>、ただし、R<sup>a</sup>はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、ハロゲン原子で置換されたアリール基またはアルキル基で置換されたアリール基である。)、ハロゲン原子、水素原子などが挙げられる。

【0055】Yは窒素原子、リン原子、酸素原子またはイオウ原子を含む配位子であり、ZとYとで縮合環を形成してもよい。ZはC、O、B、S、Ge、SiもしくはSn原子、またはこれらの原子を含有する基を示す。これらの原子は、アルキル基、アルコキシ基などの置換基を有していてもよく、Zの置換基は、互いに結合して環を形成していてもよい。結合基Zとしては、例えば炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、—CO—、—SO—、—SO<sub>2</sub>—、—BR<sup>b</sup>—(ただしR<sup>b</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基)などが挙げられ、好ましくは1個のO、SiまたはCを含有する基である。

【0056】以下に、上記一般式(I)または(II)で表される遷移金属錯体の一例を示す。ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ハフニウムジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニル

-1-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(t-ブチルアミド) ジメチル(フルオレニル) シランチタンジメチル、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロリドなど。

【0057】また、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属錯体を例示することもでき、ハフニウム金属を、ジルコニウム金属、チタニウム金属に置き換えた遷移金属錯体を例示することもできる。上記のような遷移金属錯体は、単独または2種以上組合わせて用いることができる。

#### 【0058】粒子状担体

また上記のような遷移金属錯体(A)は、粒子状担体に担持させて用いることもできる。このような粒子状担体としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}$ などの無機担体；ポリ $\alpha$ -オレフィン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの有機担体を用いることができる。これらの粒子状担体は、単独または2種以上組合わせて用いることができる。

#### 【0059】(B-1) イオン化イオン性化合物

イオン化イオン性化合物(B-1)は、遷移金属錯体

(A)中の遷移金属Mと反応してイオン性の錯体を形成する化合物であり、このようなイオン化イオン性化合物としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。

【0060】ルイス酸としては、 $\text{BR}_3$  (式中、Rはフッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素原子である。)で示される化合物が挙げられ、例えばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0061】イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジ

アルキルアンモニウム塩、トリアルキルホスフォニウム塩などが挙げられる。具体的に、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、例えばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。ジアルキルアンモニウム塩としては、例えばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げることもできる。

【0062】ボラン化合物としては、デカボラン(14)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(II)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0063】上記のようなイオン化イオン性化合物(B-1)は、単独または2種以上組合わせて用いることができる。

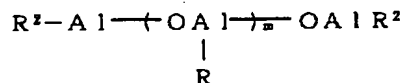
#### (B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

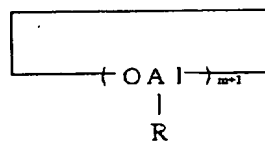
【0064】従来公知のアルミノキサン(アルモキサ)は、具体的には、下記一般式で表される。

【0065】

【化6】



【0066】式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基である。mは2以上の整数であり、好ましくは5~40の整数である。ここで、アルミノキサンは式(OA1(R<sup>1</sup>))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および式(O



Al(R<sup>2</sup>))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位(ここで、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はRと同様の炭化水素基であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は相異なる基を示す。)からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

【0067】なお有機アルミニウムオキシ化合物は、少

量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。上記のような有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いることができる。前記有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物は、上述した粒子状担体に担持させて用いることもできる。

【0068】また触媒を形成するに際しては、イオン化イオン性化合物(B-1)または有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)とともに以下のような有機アルミニウム化合物(B-3)を用いてもよい。

#### (B-3) 有機アルミニウム化合物

有機アルミニウム化合物(B-3)としては、分子内に少なくとも1個のAl-炭素結合を有する化合物が利用できる。このような化合物としては、例えば下記一般式で表される有機アルミニウム化合物が挙げられる。

【0069】 $(R^1)_m Al(O(R^2))_n H_p X_q$   
(式中、 $R^1$ および $R^2$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数通常1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ を満たす数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である。)

本発明においては、上記シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)製造用の触媒としては、上記のようなメタロセン系触媒が好ましく用いられるが、場合によっては上記メタロセン系触媒以外の、従来より公知の①固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、②可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒を用いることもできる。

【0070】本発明では、上記のようなメタロセン系触媒の存在下に、プロピレン、プロピレン以外のオレフィン、ポリエンを通常液相で共重合させる。この際、一般に上述したような不活性炭化水素溶媒が用いられるが、プロピレンを溶媒として用いてもよい。共重合はバッチ法または連続法のいずれの方法でも行うことができる。

【0071】メタロセン系触媒を用い、共重合をバッチ法で実施する場合には、重合系内の遷移金属錯体(A)の濃度は、重合容積1リットル当たり、通常0.00005~1ミリモル、好ましくは0.0001~0.5ミリモルの量で用いられる。イオン化イオン性化合物(B-1)は、遷移金属錯体(A)に対するイオン化イオン性化合物のモル比(B-1/A)で、0.5~20、好ましくは1~10となるような量で用いられる。

【0072】有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)は、遷移金属錯体(A)中の遷移金属原子(M)に対するアルミニウム原子(Al)のモル比(Al/M)で、1~10000、好ましくは10~5000となるような量で用いられる。また有機アルミニウム化合物が用いられる場合には、重合容積1リットル当たり、通常約0

~5ミリモル、好ましくは約0~2ミリモルとなるような量で用いられる。

【0073】共重合反応は、通常、温度が-20~150℃、好ましくは0~120℃、さらに好ましくは0~100℃の範囲で、圧力が0を超えて~8MPa、好ましくは0を超えて~5MPaの範囲の条件下に行われる。また反応時間(共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間)は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常5分間~3時間、好ましくは10分間~1.5時間である。

【0074】上記のようにしてプロピレン、オレフィンおよびポリエンを共重合させると、シンジオタクティックプロピレン共重合体は通常これを含む重合液として得られる。この重合液は常法により処理され、シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)が得られる。このようなシンジオタクティックプロピレン共重合体(i)は、そのまま架橋して架橋物とした後下記シンジオタクティックプロピレン重合体(ii)とブレンドして本発明の熱可塑性樹脂組成物としてもよく、下記シンジオタクティックプロピレン重合体(ii)とブレンドしてプロピレン系樹脂組成物としてから架橋して本発明の熱可塑性樹脂組成物としてもよい。

#### 【0075】

##### (ii) シンジオタクティックプロピレン重合体

本発明で用いられるシンジオタクティックプロピレン重合体(ii)は、プロピレンから導かれる繰り返し単位からなり、プロピレン以外の炭素原子数2~20のオレフィン、ポリエンなどから導かれる繰り返し単位を10モル%以下、好ましくは5モル%以下、より好ましくは1モル%以下の量で含んでもよい。

【0076】プロピレン以外の炭素原子数2~20のオレフィン、ポリエンとしては、上記と同様のものが挙げられる。本発明で用いられるシンジオタクティックプロピレン重合体(ii)は、示差走査型熱量計(DSC)の吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(Tm)が110℃以上であり、かつ実質的にシンジオタクティック構造であり、プロピレンのtriad連鎖でみたシンジオタクティシティーは0.6以上、好ましくは0.7以上である。シンジオタクティシティーがこのような範囲にあると結晶化速度が速く、加工性に優れる。

【0077】ここでプロピレンのtriad連鎖でみたシンジオタクティシティーについて説明する。このシンジオタクティックプロピレン重合体(ii)のトリアドシンジオタクティシティー(以下「rr分率」ということがある。)は、シンジオタクティックプロピレン重合体(i)の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルおよび下記式により、頭一尾結合したプロピレン単位3連鎖部の第2単位目の側鎖メチル基の強度(面積)比として求められる。

【0078】rr分率(%) =  $\frac{PPP(rr)}{\{PPP(mm) + PPPP(mr) + PPP(rr)\}} \times 100$



(式中、PPP(mm)、PPP(mr)、PPP(rr)は、それぞれ<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの下記シフト領域で観察される頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖部の第2単位

目の側鎖メチル基の面積である。)

【0079】

【表1】

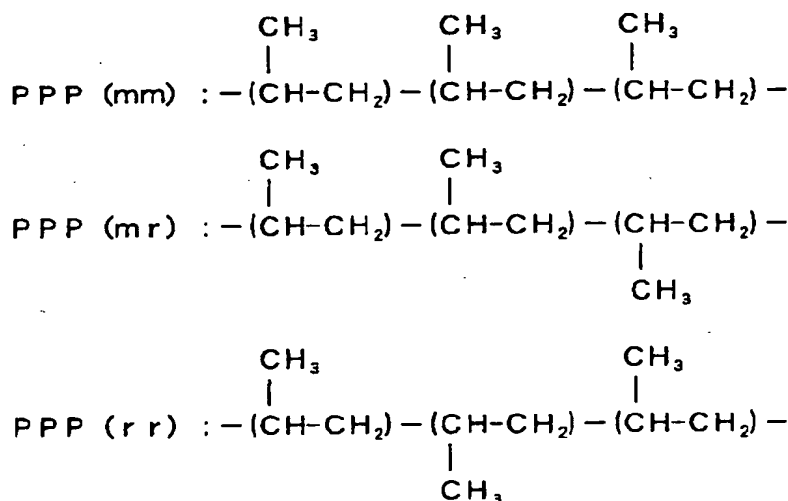
表 1

| 第1領域<br>21.0~21.9ppm | 第2領域<br>20.3~21.0ppm | 第3領域<br>19.5~20.3ppm |
|----------------------|----------------------|----------------------|
| PPP(mm)              | PPP(mr)              | PPP(rr)              |

【0080】このようなPPP(mm)、PPP(mr)、PPP(rr)は、それぞれ下記構造の頭-尾結合したプロピレン3単位連鎖を示す。

【0081】

【化7】



【0082】なおメチル炭素領域内(19~23ppm)では、上記のような頭-尾結合プロピレン3連鎖中のプロピレン単位の側鎖メチル基以外にも、下記のような他の連鎖中のプロピレン単位の側鎖メチル基ピークが観測される。rr分率を求める際には、このようなプロピレン単位3連鎖に基づかないメチル基のピーク面積を下記のように補正する。なお、Pはプロピレンから導かれる繰返し単位を示し、Eはエチレンから導かれる繰返し単位を示す。

【0083】①第2領域内では、プロピレン同士が頭-尾結合したPPE3連鎖中の第2単位(プロピレン単位)目の側鎖メチル基に由来するピークが観測される。このメチル基ピークの面積は、PPE連鎖中の第2単位(プロピレン単位)のメチン基(30.6ppm付近で共鳴)のピーク面積から求めることができる。②第3領域内では、EPE3連鎖中の第2単位(プロピレン単位)目の側鎖メチル基に由来するピークが観測される。

【0084】このメチル基ピーク面積は、EPE連鎖中の第2単位(プロピレン単位)のメチン基(32.9ppm付近で共鳴)のピーク面積から求めることができる。

③第2領域および第3領域内では、エチレン・エチレンランダム共重合体中に少量含まれる、下記部分構造

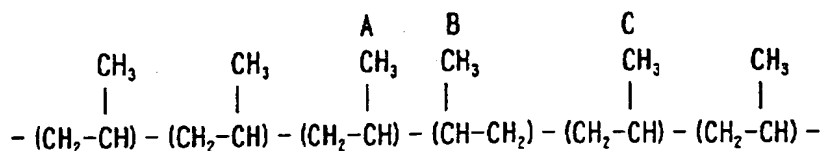
(i)、(ii)および(iii)で示されるような位置不規則単位中のメチル基C~E'に由来するピークが観測される。

【0085】第2領域では、メチル基Cピーク、メチル基Dピークおよびメチル基D'ピークが観測され、第3領域では、メチル基Eピークおよびメチル基E'ピークが観測される。なお位置不規則単位(i)~(iii)中のメチル基中、メチル基Aピークおよびメチル基Bピークは、それぞれ17.3ppm、17.0ppmで観測され、第1~3領域内では観測されない。

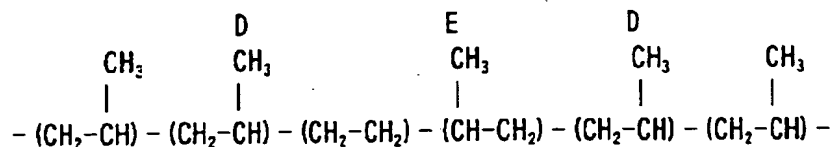
【0086】

【化8】

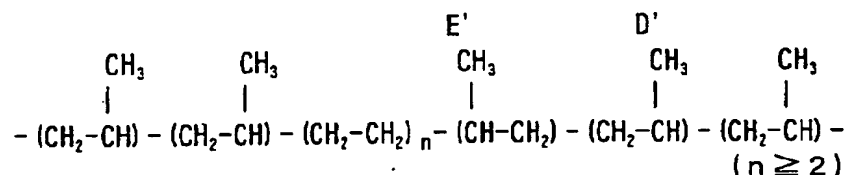
構造 (i)



構造 (ii)



構造 (iii)



【0087】メチル基Cのピーク面積は、隣接するメチン基（31.3 ppm付近で共鳴）のピーク面積より求めることができる。メチル基Dのピーク面積は、構造(ii)の $\alpha\beta$ メチレン炭素に基づくピーク（34.3 ppm付近および34.5 ppm付近）のピーク面積の和の1/2より求めることができる。

【0088】メチル基D'のピーク面積は、構造(ii)のメチル基E'に隣接するメチン基に基づくピーク（33.3 ppm付近）の面積より求めることができる。メチル基Eのピーク面積は、隣接するメチン炭素（33.7 ppm付近）のピーク面積より求めることができる。メチル基E'のピーク面積は、隣接するメチン炭素（33.3 ppm付近）のピーク面積より求めることができる。

【0089】したがってこれらのピーク面積を第2領域および第3領域の全ピーク面積より差し引くことにより、頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖中の第2プロピレン単位の側鎖メチル基のピーク面積を求めることができる。なおスペクトル中の各炭素ピークは、文献(Polymer, 30, 1350(1989))を参考にして帰属することができる。

【0090】シンジオタクティックプロピレン重合体(ii)のrr分率は、具体的には以下のようにして測定される。すなわち、試料0.35 gをヘキサクロブタジエン2.0 mlに加熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター(G2)で濾過した後、重水素化ベンゼン0.5 mlを加え、内径10 mmのNMRチューブに装入する。そして日本電子製GX-500型NMR測定装置を用い、120℃で $^{13}\text{C}$ -NMR測定を行う。積算回数は、10,000回以上とする。

【0091】このようなシンジオタクティックプロピレン重合体(ii)は、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常0.01~1.0 dl/g、好ましく

は0.05~1.0 dl/gの範囲にあることが望ましい。さらにシンジオタクティックプロピレン重合体(i)は、単一のガラス転移温度を有し、かつ示差走査熱量計(DSC)によって測定したガラス転移温度( $T_g$ )が、通常30℃以下、好ましくは20℃以下の範囲にあることが望ましい。

【0092】シンジオタクティックプロピレン重合体(ii)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量分布( $M_w/M_n$ 、ポリスチレン換算、 $M_w$ :重量平均分子量、 $M_n$ :数平均分子量)は4.0以下であることが好ましい。本発明で用いられるシンジオタクティックプロピレン重合体(i)は、例えばシンジオタクティックプロピレン共重合体(i)の製造に用いられる上記のような触媒の存在下に、プロピレンと、必要に応じてプロピレンを除く炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィン、共役ポリエンおよび非共役ポリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエンなどを、最終的に上記のような特性を有するように重合させることにより製造することができる。

#### 【0093】熱可塑性樹脂組成物

本発明に係る熱可塑性組成物には、(i)シンジオタクティックプロピレン共重合体と、(ii)シンジオタクティックプロピレン重合体とからなり、前記シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)を1~99重量部、好ましくは10~90重量部、さらに好ましくは20~80重量部、前記シンジオタクティックプロピレン重合体(ii)を99~1重量部、好ましくは10~90重量部、さらに好ましくは20~80重量部(但し、(i)+(ii)=100重量部)の量で含有するプロピレン系樹脂組成物が架橋されてなるものがある。

【0094】このような熱可塑性樹脂組成物は、例えばシンジオタクティックプロピレン共重合体(i)と、シ

ンジオタクティックプロピレン重合体 (ii) とを所定の割合で混合してプロピレン系樹脂組成物を調製し、次いで後述するような方法で該プロピレン系樹脂組成物を架橋することにより製造することができる。シンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) とシンジオタクティックプロピレン重合体 (ii) との混合は、公知の任意の方法を採用して製造することができ、例えばシンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) と、シンジオタクティックプロピレン (ii) および所望により添加される他成分を、種々公知の方法、例えばヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダー、タンブラブレンダーなどで混合する方法、または混合後、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、パンバリーミキサーなどで熔融混練し、さらに造粒もしくは粉碎する方法を採用して製造することができる。

【0095】また本発明に係る熱可塑性樹脂組成物には、(i) シンジオタクティックプロピレン共重合体と、(ii) シンジオタクティックプロピレン重合体とからなるプロピレン系樹脂組成物が架橋されてなる架橋物と、(ii) シンジオタクティックプロピレン重合体とからなり、架橋前のシンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) およびシンジオタクティックプロピレン重合体 (ii) に換算して、前記シンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) を1~99重量部、好ましくは10~90重量部、さらに好ましくは20~80重量部、前記シンジオタクティックプロピレン重合体 (ii) を99~1重量部、好ましくは10~90重量部、さらに好ましくは20~80重量部 (但し、(i) + (ii) = 100重量部) の量で含有するものがある。上記シンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) およびシンジオタクティックプロピレン重合体 (ii) の含有割合は、例えば熱可塑性樹脂組成物を調製する際の各原料樹脂の仕込量から求めることができる。

【0096】このような熱可塑性樹脂組成物は、例えばシンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) と、シンジオタクティックプロピレン重合体 (ii) とを所定の割合で混合してプロピレン系樹脂組成物を調製し、次いで後述するような方法で該プロピレン系樹脂組成物を架橋して架橋物とし、さらに該架橋物とシンジオタクティックプロピレン重合体 (ii) とを所定の割合で混合することにより製造することができる。

【0097】シンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) とシンジオタクティックプロピレン重合体 (ii) との混合および架橋物とシンジオタクティックプロピレン重合体 (ii) との混合は、上述した方法と同様の方法で行うことができる。さらに本発明に係る熱可塑性樹脂組成物には、(i') シンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) の架橋物と、(ii) シンジオタクティックプロピレン重合体とからなり、前記架橋物 (i') を1~99重量部、好ましくは10~90重量部、さらに好ま

しくは20~80重量部、前記シンジオタクティックプロピレン重合体 (ii) を99~1重量部、好ましくは10~90重量部、さらに好ましくは20~80重量部 (但し、(i') + (ii) = 100重量部) の量で含有するものがある。

【0098】このような熱可塑性樹脂組成物は、例えばシンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) を後述するような方法で架橋して架橋物 (i') とし、さらに該架橋物 (i') とシンジオタクティックプロピレン重合体 (ii) とを所定の割合で混合することにより製造することができる。架橋物 (i') とシンジオタクティックプロピレン重合体 (ii) との混合は、上述した方法と同様の方法で行うことができる。

#### 【0099】変性

本発明では熱可塑性樹脂組成物を製造するいずれかの段階において上記プロピレン系樹脂組成物を変性してもよい。プロピレン系樹脂組成物は、主鎖と側鎖に2重結合を有しているシンジオタクティックプロピレン共重合体 (i) を含有しているので各種変性が可能である。

【0100】例えば過酸化変性により、2重結合をエポキシ化し、共重合体中に反応性に富むエポキシ基を導入することができる。これにより熱硬化型樹脂としての利用、または反応性樹脂として利用も可能となる。さらには、ディールスアルダー反応、マイケル付加反応などにも2重結合は利用可能である。その他、主鎖の2重結合を選択的に水素添加し飽和にすることで、耐熱性、耐オゾン性もさらに向上する。

【0101】本発明ではプロピレン系樹脂組成物の一部または全部を不飽和カルボン酸もしくはその誘導体、または芳香族ビニル化合物で変性してもよく、その変性量は0.01~30重量%の範囲であることが好ましい。またプロピレン系樹脂組成物には2重結合を有するシンジオタクティックプロピレン共重合体を含有しているため、変性に際して使用されるラジカル開始剤の低減が図れる。

【0102】本発明で用いられるプロピレン系樹脂組成物中には、側鎖に末端2重結合が存在するためラジカル開始剤の使用量を低減することができると同時に、発生するラジカルは2重結合と反応するため、分解反応が抑制され、ひいては分子量の低下も抑えられる。これに対して側鎖2重結合の存在しない樹脂では、水素を引き抜き反応により生成するラジカルを開始点としている。開始剤すべてが水素引き抜き反応を誘起するわけではないため、多量の開始剤が必要となり、また分解反応も併発するため一般に分子量が低下する。

【0103】変性に用いられるモノマー (以下、「グラフトモノマー」という。) としては、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体、または芳香族ビニル化合物が挙げられる。不飽和カルボン酸として具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸

などが挙げられる。

【0104】また不飽和カルボン酸の誘導体としては、酸無水物、エステル、アミド、イミド、金属塩などが挙げられ、具体的には、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、フマル酸ジメチルエステル、イタコン酸モノメチルエステル、イタコン酸ジエチルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、マレイン酸-N-モノエチルアミド、マレイン酸-N,N-ジエチルアミド、マレイン酸-N-モノブチルアミド、マレイン酸-N,N-ジブチルアミド、フマル酸モノアミド、フマル酸ジアミド、フマル酸-N-モノエチルアミド、フマル酸-N,N-ジエチルアミド、フマル酸-N-モノブチルアミド、フマル酸-N,N-ジブチルアミド、マレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウムなどが挙げられる。これらのグラフトモノマーの中では無水マレイン酸を使用することが好ましい。

【0105】芳香族ビニル化合物としては、具体的には、スチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；3-フェニルプロピレン、4-フェニルブテン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。これらのなかでは、スチレンまたは4-メトキシスチレンが好ましい。

【0106】グラフトモノマーをプロピレン系樹脂組成物にグラフト共重合して変性共重合体を製造するには、公知の種々の方法を採用することができる。例えばプロピレン系樹脂組成物およびグラフトモノマーを溶媒の存在下または不存在下で、ラジカル開始剤を添加してまたは添加せずに高温で加熱することによってグラフト共重合を行う方法がある。

【0107】グラフト率が0.01~30重量%の一部または全部が変性された変性プロピレン系樹脂組成物を製造するには、工業的製造上からは、グラフト率のより高い変性プロピレン系樹脂組成物を製造しておき、次にプロピレン系樹脂組成物にこの変性プロピレン系樹脂組成物を混合してグラフト率を調整する方法が、組成物中のグラフトモノマーの濃度を適当に調整できるため好ましい方法であるが、最初からプロピレン系樹脂組成物に

所定量のグラフトモノマーを配合してグラフトしても差し支えない。

【0108】プロピレン系樹脂組成物へのグラフトモノマーによる変性量は、上記のようなグラフト変性体、またはグラフト変性体および未変性体の混合物全体におけるグラフト率が0.01~30重量%、特に0.05~10重量%の範囲にあることが好ましい。

#### 架橋

本発明では、シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)およびプロピレン系樹脂組成物の架橋は以下のように行われる。

【0109】架橋する際には、必要に応じて加硫促進剤、加硫助剤などを添加してもよく、また必要に応じて充填剤、軟化剤などを添加することもできる。

#### 架橋剤

架橋剤としては、イオウ系化合物、有機過酸化物、キノイドおよびフェノール樹脂などが挙げられる。

【0110】イオウ系化合物としては、具体的には、イオウ、塩化イオウ、二塩化イオウ、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレンなどが挙げられる。なかでもイオウが好ましく用いられる。イオウ系化合物は、シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)またはプロピレン系樹脂組成物100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部の量で用いられる。

【0111】有機過酸化物としては、従来ゴムの過酸化物質加硫に使用されるものが広く用いられる。具体的には、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルヒドロパーオキサイド、t-ブチルミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-モノ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 $\alpha$ , $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼンなどが挙げられる。なかでも、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが好ましく用いられる。これらの有機過酸化物は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

【0112】有機過酸化物は、シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)またはプロピレン系樹脂組成物100gに対して、0.0003~0.05モル、好ましくは0.001~0.03モルの範囲で使用される。

#### 加硫促進剤

架橋剤としてイオウ系化合物を使用するときは、加硫促進剤を併用することが好ましい。加硫促進剤として具体的には、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(CBZ)、N-オキシジエチレン-2-ベンゾ

チアゾールスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルホリノチオ)ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィドなどのチアゾール系化合物；ジフェニルグアニジン(DPG)、トリフェニルグアニジン、ジオルソニトリルグアニジン、オルソニトリルバイグアナイド、ジフェニルグアニジンフタレートなどのグアニジン化合物；アセトアルデヒド-アニリン反応物、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒド-アンモニアなどのアルデヒド-アミンまたはアルデヒド-アンモニア系化合物；2-メルカプトイミダゾリンなどのイミダゾリン系化合物；チオカルバニリド、ジエチルチオウレア、ジブチルチオウレア、トリメチルチオウレア、ジオルソニトリルチオウレアなどのチオウレア系化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどのチウラム系化合物；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジメチルジチオカルバミン酸テルルなどのジチオ酸塩系化合物；ジブトキシサントゲン酸亜鉛などのザンテート系化合物；亜鉛華などの化合物などが挙げられ。

【0113】これらの加硫促進剤は、シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)またはプロピレン系樹脂組成物100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部の量で用いられる。

#### 加硫助剤

架橋剤として有機過酸化物を使用するときは、加硫助剤を併用することが好ましい。加硫助剤としては、具体的には、硫黄；p-キノンジオキシムなどのキノンジオキシム系化合物；ポリエチレングリコールジメタクリレートなどのメタクリレート系化合物；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなどのアリル系化合物、その他マレイミド系化合物；ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【0114】このような加硫助剤は、使用する有機過酸化物1モルに対して、0.5~2モル、好ましくは約等モルの量で用いられる。

#### 軟化剤

軟化剤としては、従来ゴムに配合されている軟化剤が広く用いられる。具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリンなどの石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチなどのコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ

油、ナタネ油、ヤシ油などの脂肪油系軟化剤；トール油；サブ；蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリンなどのロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸および脂肪酸塩；石油樹脂、アタクティックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂などの合成高分子物質が挙げられる。なかでも石油系軟化剤が好ましく用いられ、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。

【0115】これらの軟化剤の配合量は、架橋物の用途により適宜選択できるが、通常、シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)またはプロピレン系樹脂組成物100重量部に対して、150重量部以下、好ましくは100重量部以下である。本発明では、未加硫のシンジオタクティックプロピレン共重合体(i)またはプロピレン系樹脂組成物に、さらにゴム補強剤、老化防止剤、加工助剤などを配合することができ、その種類および配合量は、架橋物の用途、意図する架橋物の性能などに応じて適宜選択できる。

#### 【0116】架橋物の製法

シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)またはプロピレン系樹脂組成物から架橋物を製造する方法としては、特に限定されないが、具体的には例えば以下のような方法が採用される。架橋方法として、架橋剤を用いる方法を採用する場合は、バンバリーミキサーなどのミキサーを用いてシンジオタクティックプロピレン共重合体(i)またはプロピレン系樹脂組成物の他に、必要に応じて充填剤、軟化剤などを80~170℃の温度で3~10分間混練した後、オープンロールなどのロールを用い、加硫剤、必要に応じて加硫促進剤または加硫助剤を追加混合し、ロール温度40~80℃で5~30分間混練した後、分出し、リボン状またはシート状の未加硫のシンジオタクティックプロピレン共重合体(i)またはプロピレン系樹脂組成物を調製する。

【0117】このようにして調製された未加硫のシンジオタクティックプロピレン共重合体(i)またはプロピレン系樹脂組成物を、押出成形機、カレンダーロール、またはプレスにより意図する形状に成形し、成形と同時に150~270℃の温度で1~30分間加熱するか、または成形物を加硫槽内に導入し、150~270℃の温度で1~30分間加熱することにより架橋物を得る。加硫は金型内で行ってもよく、また金型を用いないで行ってもよい。金型を用いない場合は成形、加硫の工程は通常連続的に実施される。加硫槽における加熱方法としては熱空気、ガラスビーズ流動床、UHF(極超短波電磁波)、スチームなどの加熱槽を用いることができる。

【0118】架橋方法として、電子線を照射する方法を採用する場合は、バンバリーミキサーなどのミキサーを用い、シンジオタクティックプロピレン共重合体(i)またはプロピレン系樹脂組成物の他に、必要に応じて充填剤、軟化剤などを80~170℃の温度で3~10分

間混練した後、オープンロールなどのロール類を用い、ロール温度40～80℃で5～30分間混練した後、分出し、リボン状またはシート状の未加硫の配合ゴムを調製する。

【0119】このようにして調製されたシンジオタクティックプロピレン共重合体(i)またはプロピレン系樹脂組成物は、押出成形機、カレンダーロールまたはプレスにより意図する形状に成形し、電子線を照射することにより加硫物が得られる。電子線の照射は、0.1～10MeV(メガエレクトロンボルト)、好ましくは0.3～2MeVのエネルギーを有する電子線を、吸収線量が0.5～35Mrad(メガラッド)、好ましくは0.5～10Mradになるように行うことが望ましい。

【0120】本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、耐熱性、耐摩耗性、柔軟性バランスに優れている。

#### 配合剤

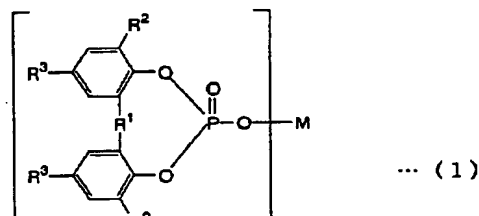
本発明に係る熱可塑性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、結晶核剤、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤などの添加剤が必要に応じて配合されていてよい。また、本発明の趣旨を逸脱しない限り他の合成樹脂を少量ブレンドすることができる。

#### 【0121】結晶核剤

結晶核剤としては、従来知られている種々の核剤が特に制限されることなく用いられる。結晶核剤として下記に挙げる芳香族リン酸エステル塩、ベンジリデンソルビトール、芳香族カルボン酸、ロジン系核剤などが例示される。芳香族リン酸エステル塩としては、下記式(1)で表される化合物を挙げることができる。

#### 【0122】

#### 【化9】



【0123】(式中、R<sup>1</sup>は酸素原子、硫黄原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は水素原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は同種であっても異種であってもよく、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士またはR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とが結合して環状となっていてよく、Mは1～3価の金属原子を示し、nは1～3の整数である。)

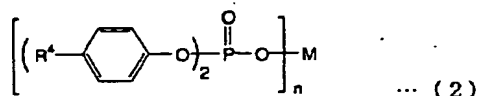
前記式(1)で表される化合物として具体的には、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス

(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-*i*-プロピル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-*t*-オクチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス(2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート)、マグネシウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム(4,4'-ジメチル-5,6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[(4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-*m*-ブチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-エチルフェニル)フォスフェート、カリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、アルミニウム-トリリス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]およびアルミニウム-トリリス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]およびこれらの2個以上の混合物を例示することができる。特にナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェートが好ましい。

【0124】芳香族リン酸エステル塩としては、下記式(2)で表される化合物が挙げられる。

【0125】

【化10】



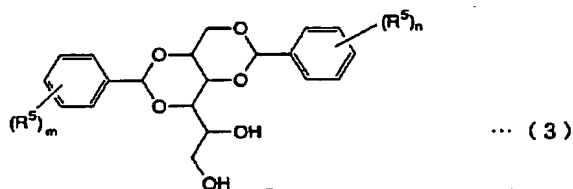
【0126】(式中、 $R^4$  は水素原子または炭素原子数が1~10の炭化水素基を示し、Mは1~3価の金属原子を示し、nは1~3の整数である。)

前記式(2)で表される化合物として具体的には、ナトリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-エチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-*i*-プロピルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-*t*-オクチルフェニル) フォスフェート、カリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、マグネシウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、アルミニウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートおよびこれらの2種以上の混合物を例示することができる。特にナトリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートが好ましい。

【0127】ベンジリデンソルビトールとしては、下記式(3)で表される化合物が挙げられる。

【0128】

【化11】



【0129】(式中、 $R^5$  は互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1~10の炭化水素基を示し、mおよびnはそれぞれ0~5の整数である。)

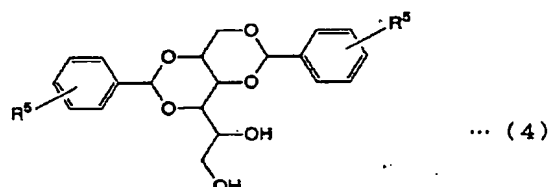
前記式(3)で表される化合物として具体的には、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-メチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エチル

ルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*n*-プロピルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*i*-プロピルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*n*-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*s*-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*t*-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ(2',4'-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-メトキシベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エトキシベンジリデン) ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトールおよび1,3,2,4-ジ(*p*-クロルベンジリデン) ソルビトールおよびこれらの2個以上の混合物を例示でき、特に1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-メチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エチルベンジリデン) ソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-クロルベンジリデン) ソルビトールおよびそれらの2種以上の混合物が好ましい。

【0130】上記のようなベンジリデンソルビトールの中では、下記式(4)で表される化合物を好ましい例として挙げられる。

【0131】

【化12】

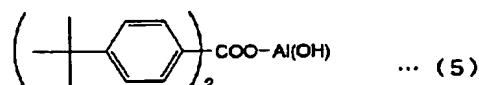


【0132】(式中、 $R^5$  は互いに同一でも異なってもよく、メチル基またはエチル基を示す。)

芳香族カルボン酸としては、下記式(5)で表されるアルミニウムヒドロキシジパラ-*t*-ブチルベンゾエートなどが挙げられる。

【0133】

【化13】



【0134】ロジン系の結晶核剤としては、例えばロジン酸の金属塩があり、ロジン酸の金属塩とは、ロジン酸と金属化合物との反応生成物をいう。ロジン酸としては、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジンなどの天然ロジン；不均化ロジン、水素化ロジン、脱水素化ロ

ジン、重合ロジン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンなどの各種変性ロジン；前記天然ロジンの精製物、変性ロジンの精製物などを例示できる。なお、前記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンの調製に用いられる不飽和カルボン酸としては、例えばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、アクリル酸、メタクリル酸などを挙げることができる。これらの中では、天然ロジン、変性ロジン、天然ロジンの精製物および変性ロジンの精製物からなる群より選ばれる少なくとも一種のロジン酸であることが好ましい。ここで、ロジン酸は、ピマル酸、サンダラコピマル酸、パラストリン酸、イソピマル酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、ジヒドロピマル酸、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸などから選ばれる樹脂酸を複数含んでいる。

【0135】前記ロジン酸と反応して金属塩を形成する金属化合物としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウムなどの金属元素を有し、かつ前記ロジン酸と造塩する化合物が挙げられる。具体的には、前記金属の塩化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酸化物、水酸化物などが挙げられる。その他の結晶核剤としては、ポリマー核剤、芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸や脂肪族アミドおよびこれらの金属塩、無機化合物などを例示できる。

【0136】ポリマー核剤としては、含フッ素ポリマー、高密度ポリエチレン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルシクロペンタンなどのポリビニルシクロアルカン、ポリ3-メチル-1-ペンテン、ポリ3-メチル-1-ブテン、ポリアルケニルシランなどが挙げられる。芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩としては、安息香酸アルミニウム塩、p-t-ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピローレカルボン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0137】無機化合物としては、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カルシウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデンなどが挙げられる。

#### 【0138】無機充填剤

また無機化合物を充填剤として用いる場合は、以下の様なものを用いることができる。無機充填剤として、具体的には微粉末タルク、カオリナイト、焼成クレー、パイロフィライト、セリサイト、ウォラスナイトなどの天然ケイ酸またはケイ酸塩、沈降性炭酸カルシウム、重質

炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水酸化物、酸化亜鉛、亜鉛華、酸化マグネシウムなどの酸化物、含水ケイ酸カルシウム、含水ケイ酸アルミニウム、含水ケイ酸、無水ケイ酸などの合成ケイ酸またはケイ酸塩などの粉末状充填材；マイカなどのフレーク状充填材；塩基性硫酸マグネシウムウイスカー、チタン酸カルシウムウイスカー、ホウ酸アルミニウムウイスカー、セピオライト、PMF (Processed Mineral Fiber)、ソノトライト、チタン酸カリ、エラストダイトなどの繊維状充填材；ガラスバルン、フライアッシュバルンなどのバルン状充填材などを用いることができる。

【0139】本発明では、これらのうちでもタルク、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物が好ましく用いられ、特に平均粒径0.01~50 $\mu$ mの水酸化物が好ましく用いられる。なお平均粒径は、液相沈降方法によって測定することができる。また本発明で用いられる無機充填材特にタルクは、無処理であっても予め表面処理されていてもよい。この表面処理に例としては、具体的には、シランカップリング剤、高級脂肪酸、脂肪酸金属塩、不飽和有機酸、有機チタネート、樹脂酸、ポリエチレングリコールなどの処理剤を用いる化学的または物理的処理が挙げられる。このような表面処理が施されたタルクを用いると、ウェルド強度、塗装性、成形加工性にも優れた自動車用内外装材およびガソリンタンクを得ることができる。また水酸化物を無機充填材として用いると、難燃性の付与、低表面光沢化が可能となり、壁紙や建材等に好適に用いられる。

【0140】上記のような無機充填材は、2種以上併用してもよい。本発明で用いられる無機充填材の配合量は特に限定されないが、無機充填材がタルクである場合は、シンジオタクティックプロピレン共重合体100重量部に対して5~50重量部、好ましくは10~40重量部の割合で配合することが好ましい。また無機充填材が水酸化物である場合は、シンジオタクティックプロピレン共重合体100重量部に対して100~800重量部、好ましくは200~600重量部の割合で配合することが好ましい。

【0141】さらに本発明では、このような無機充填剤とともに、ハイスチレン類、リグニン、再ゴムなどの有機充填材を用いることもできる。

#### 成形体

上記のような本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、従来公知のポリオレフィン用途に広く用いることができ、例えばシート、未延伸または延伸フィルム（蓄冷袋、化粧フィルム、テーブルクロス、ブックカバー）、フィラメント、チューブとして医療器具、食品容器、文具、日用品（掃除機バンパー、カッティングマット、風呂蓋、輪液セット）、自動車内装材などを含む種々の形状の成形体に成形して利用することができる。



【0142】成形体として具体的には、押出成形、射出成形、インフレーション成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、プレス成形、真空成形、カレンダー成形、発泡成形などの公知の熱成形方法により得られる成形体が挙げられる。以下に数例挙げて発明に係る成形体を説明する。本発明に係る成形体が例えば押出成形体である場合、その形状および製品種類は特に限定されないが、例えばシート、フィルム（未延伸）、タイヤサイドウォール、タイヤトレッド、ベルト、ワイパーブレード、各種パッキン（oリングなど）、ダイヤフラム、グラスチャンネル、ベルト、パイプ、ホース、電線被覆、フィラメントなどが挙げられる。

【0143】本発明の熱可塑性樹脂組成物を押出成形する際には、従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、例えば単軸スクリュウ押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、熔融した本発明の熱可塑性樹脂組成物をTダイなど所望の形状のダイスから押出すことによりシートまたはフィルム（未延伸）、パイプ、チューブなどに成形することができる。

【0144】延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出フィルム（未延伸）を、例えばテンター法（縦横延伸、横縦延伸）、同時二軸延伸法、一軸延伸法などの公知の延伸方法により延伸して得ることができる。シートまたは未延伸フィルムを延伸する際の延伸倍率は、二軸延伸の場合には通常20～70倍程度、また一軸延伸の場合には通常2～10倍程度である。延伸によって、厚み5～200 $\mu$ m程度の延伸フィルムを得ることが望ましい。

【0145】また、フィルム状成形体として、インフレーションフィルムを製造することもできる。本発明の熱可塑性樹脂組成物をインフレーション成形するとドロダウンが生じにくい。フィラメントは、例えば熔融した本発明の熱可塑性樹脂組成物を、紡糸口金を通して押出すことにより製造することができる。このようにして得られたフィラメントを、さらに延伸してもよい。この延伸は、フィラメントの少なくとも一軸方向が分子配向する程度に行えばよく、通常5～10倍程度の倍率で行うことが望ましい。

【0146】射出成形体は、従来公知の射出成形装置を用いて公知の条件を採用して、本発明の熱可塑性樹脂組成物を種々の形状に射出成形して製造することができる。本発明の熱可塑性樹脂組成物からなる射出成形体は、自動車内装用トリム材、自動車用外装材、家電製品のハウジング、容器など幅広く用いることができる。ブロー成形体は、従来公知のブロー成形装置を用いて公知の条件を採用して、本発明の熱可塑性樹脂組成物をブロー成形することにより製造することができる。

【0147】例えば押出ブロー成形では、本発明の熱可塑性樹脂組成物を樹脂温度100℃～300℃の熔融状態でダイより押出してチューブ状パリソンを形成し、次

いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度130℃～300℃で金型に着装することにより中空成形体を製造することができる。延伸（ブロー）倍率は、横方向に1.5～5倍程度であることが望ましい。

【0148】また、射出ブロー成形では、本発明の熱可塑性樹脂組成物を樹脂温度100℃～300℃でパリソン金型に射出してパリソンを成形し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度120℃～300℃で金型に着装することにより中空成形体を製造することができる。延伸（ブロー）倍率は、縦方向に1.1～1.8倍、横方向に1.3～2.5倍であることが望ましい。

【0149】プレス成形体としてはモールドスタンピング成形体が挙げられ、例えば基材と表皮材とを同時にプレス成形して両者を複合一体化成形（モールドスタンピング成形）する際の基材を本発明の熱可塑性樹脂組成物で形成することができる。このようなモールドスタンピング成形体としては、具体的には、ドアトリム、リアパッケージトリム、シートバックガーニッシュ、インストルメントパネルなどの自動車用内装材が挙げられる。

【0150】本発明の熱可塑性樹脂組成物から得られる成形体は、耐熱性、耐摩耗性、柔軟性のバランスに優れ、透明性に優れている。なおこのような成形体は、透明性が必要とされない用途にも使用できる。

#### 【0151】

【発明の効果】本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、耐熱性、耐摩耗性および柔軟性のバランスに優れ、透明性に優れている。本発明に係る成形体は、耐熱性、耐摩耗性および柔軟性のバランスに優れ、透明性に優れている。

#### 【0152】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下に物性試験条件などを記す。

1. 引っ張り弾性率（ヤングモジュラス（YM）、MPa）；JIS K6301に準拠して、JIS 3号ダンベルを用い、スパン間：30mm、引っ張り速度：30mm/minで23℃にて測定した。

2. JIS A硬度；JIS K6301に従って、JIS A硬度（HS）を測定した。

3. 針侵入温度（TMA、℃）；JIS K7196に準拠し、厚さ2mmの試験片を用いて、昇温速度5℃/minで1.8mm $\phi$ の平面圧子に2kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけ、TMA曲線より、針進入温度を求めた。

4. ヘイズ（HAZE、%）；厚さ1mmの試験片を用いて、日本電色工業（株）製のデジタル濁度計「NDH-20D」にて測定した。

5. 耐摩耗性試験（ $\Delta$ Gloss、%）

東洋精機製、学振摩耗試験機を用いて、厚さ2mmの試験片を用いて、45R、SUS製の摩耗圧子470gの先端を綿帆布#10に覆い、これを23℃、往復回数100回、往復速度33回/min、ストローク100mmで試料を摩耗させ、その前後のグロス変化率 $\Delta$ Glossを以下のようにして求めた。

【0153】 $\Delta$ Gloss=(摩耗前のGloss-摩耗後のGloss)/摩耗前のGloss $\times$ 100

#### 6. 耐油性 ( $\Delta$ V, %)

JIS K6258に準拠して、70℃で72時間、JIS 3号油に浸漬した後の体積変化率を測定した。

#### 7. 融点 ( $T_m$ , °C) およびガラス転移温度 ( $T_g$ , °C)

DSCの吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度を $T_m$ とする。

【0154】測定は、試料をアルミパンに詰め、100℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持したのち、10℃/分で-150℃まで降温し、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

#### 8. 極限粘度 [ $\eta$ ]

135℃、デカリン中で測定した。

【0155】9.  $M_w/M_n$

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定した。

【0156】

【合成例1】(シンジオタクティックプロピレン・エチレン・DMDT共重合体の合成) 減圧乾燥および窒素置換してある1.5リットルのオートクレーブに、常温でヘプタンを606.8ml加え、続いてトリイソブチルアルミニウムの1.0ミリモル/mlトルエン溶液をアルミニウム原子に換算してその量が1.0ミリモルとなるように1.0ml加え、攪拌下にプロピレンを50.7リットル(25℃、1気圧)、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン(DMDT)を10.9ml装入し、昇温を開始し50℃に到達させた。その後、系内をエチレンで7.5kg/cm<sup>2</sup>Gとなるように加圧し、公知の方法で合成したジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドのヘプタン溶液(0.001mM/ml)を3.00ml、トリフェニルカルベニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレーットのトルエン溶液(0.004mM/ml)を15ml加え、プロピレンとエチレンとDMDTの共重合を開始させた。この時の触媒濃度は、全系に対してジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドが0.004ミリモル/リットル、トリフェニルカルベニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレーットが0.08ミリモル/リットルであった。

【0157】重合中、エチレンを連続的に供給すること

により、内圧を7.2kg/cm<sup>2</sup>Gに保持した。重合を開始して10分後、重合反応をメチルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液に対して、「水1リットルに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液」を1:1の割合で用いてこのポリマー溶液を洗浄し、触媒残渣を水相に移行させた。この触媒混合溶液を静置したのち、水相を分離除去しさらに蒸留水で2回洗浄し、重合液相を油水分離した。次いで、油水分離された重合液相を3倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、重合体を析出させたのち、アセトンで十分に洗浄し固体部(共重合体)を濾過により採取した。窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0158】以上のようにして得られたプロピレン・エチレン・DMDT共重合体の収量は70gであり、極限粘度 [ $\eta$ ] は1.7dl/gであり、ガラス転移温度は-27℃であり、エチレン含量はプロピレン含量とエチレン含量との合計100モル%に対して20モル%であり、DMDT含量はプロピレン含量とエチレン含量との合計100モル%に対して0.98モル%であり、ヨウ素価は6.1g/100gであり、SP値は0.91であり、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は2.1であり、 $T_m$  は観測されなかった。

【0159】

【合成例2】(シンジオタクティックポリプロピレンの合成) 特開平2-274763号公報に記載の方法に従い、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)、フルオレニルジルコニウムジクロライドおよびメチルアルミノキサンからなる触媒を用いて、水素の存在下でプロピレンの塊状重合法によって得られたシンジオタクティックポリプロピレンのメルトフローインデックスが、4.4g/10分であり、GPCによる分子量分布は2.3であり、<sup>13</sup>C-NMRによって測定されたシンジオタクティックトリアド分率( $r_r$ 分率)が82.3%であり、示差走査熱量分析で測定した $T_m$ が127℃であり、 $T_c$ が57℃であった。

【0160】

【実施例1】合成例1で得られたシンジオタクティックプロピレン・エチレン・DMDT共重合体60重量部と、合成例2で得られたシンジオタクティックポリプロピレン40重量部とを混合し、これに架橋剤(PH25B、日本油脂製)を0.2重量部添加し、熔融混練により熱可塑性樹脂組成物の架橋物であるペレットを得た。

【0161】上記ペレットを用い、熱板温度190℃、余熱6分、加圧(100kg/cm<sup>2</sup>)2分で成形したのち、熱板温度20℃のプレス成形機に移して加圧(100kg/cm<sup>2</sup>)冷却することにより1mm厚のシートを作製した。結果を表2に示す。

【0162】

【合成例3】(シンジオタクティックプロピレン・エチ

レン共重合体の合成) 減圧乾燥および窒素置換してある  
 1. 5リットルのオートクレーブに、常温でヘプタンを  
 750ml加え、続いてトリイソブチルアルミニウムの  
 1. 0ミリモル/mlトルエン溶液をアルミニウム原子  
 に換算してその量が0. 3ミリモルとなるように0. 3  
 ml加え、攪拌下にプロピレンを50. 7リットル(2  
 5℃、1気圧) 装入し、昇温を開始し30℃に到達させ  
 た。その後、系内をエチレンで5. 5kg/cm<sup>2</sup>Gと  
 なるように加圧し、公知の方法で合成したジフェニルメ  
 チレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジル  
 コニウムジクロリドのヘプタン溶液(0. 0002mM  
 /ml)を3. 75ml、トリフェニルカルベニウムテ  
 トラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶  
 液(0. 002mM/ml)を2. 0ml加え、プロピ  
 レンとエチレンの共重合を開始させた。この時の触媒濃  
 度は、全系に対してジフェニルメチレン(シクロペンタ  
 ジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドが  
 0. 001ミリモル/リットル、トリフェニルカルベニ  
 ウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートが0.  
 004ミリモル/リットルであった。

【0163】重合中、エチレンを連続的に供給すること  
 により、内圧を5. 5kg/cm<sup>2</sup>Gに保持した。重合  
 を開始して30分後、重合反応をメチルアルコールを添  
 加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取  
 り出し、このポリマー溶液に対して、「水1リットルに  
 対して濃塩酸5mlを添加した水溶液」を1:1の割合  
 で用いてこのポリマー溶液を洗浄し、触媒残渣を水相に  
 移行させた。この触媒混合溶液を静置したのち、水相を

分離除去しさらに蒸留水で2回洗浄し、重合液相を油水  
 分離した。次いで、油水分離された重合液相を3倍量の  
 アセトンと強攪拌下に接触させ、重合体を析出させたの  
 ち、アセトンで十分に洗浄し固体部(共重合体)を濾過  
 により採取した。窒素流通下、130℃、350mmHg  
 で12時間乾燥した。

【0164】以上のようにして得られたプロピレン・エ  
 チレン共重合体の収量は50gであり、135℃デカリ  
 ン中で測定した極限粘度[η]は2. 4dl/gであ  
 り、ガラス転移温度は-28℃であり、エチレン含量は  
 24モル%であり、GPCにより測定した分子量分布  
 (Mw/Mn)は2. 9であった。

【0165】

【比較例1】合成例3で得られたシンジオタクティック  
 プロピレン・エチレン共重合体60重量部、合成例2で  
 得られたシンジオタクティックプロピレン40重量部と  
 を混合し、これに架橋剤(PH25B:日本油脂製)を  
 0. 2重量部加え、熔融混練によりシンジオタクティッ  
 クポリプロピレン組成物の架橋物であるペレットを得  
 た。

【0166】上記ペレットを用い、熱板温度190℃、  
 余熱6分、加圧(100kg/cm<sup>2</sup>)2分で成形した  
 のち、熱板温度20℃のプレス成形機に移して加圧(1  
 00kg/cm<sup>2</sup>)冷却することにより1mm厚のシー  
 トを作製した。シート物性を表2に示す。

【0167】

【表2】

表 2

|      | 熱可塑性樹脂組成物(重量部)                                   | YM<br>(MPa) | JIS<br>A硬度 | TMA<br>(℃) | HAZE<br>(%) | 耐油性<br>ΔV<br>(%) | 耐摩耗性<br>ΔGLOSS<br>(%) |
|------|--|-------------|------------|------------|-------------|------------------|-----------------------|
| 実施例1 | プロピレン・エチレン・DMDT共重合体: 60<br>シンジオタクティックポリプロピレン: 40 | 13.3        | 80.2       | 121.7      | 2.3         | 57               | 47.5                  |
| 比較例1 | エチレン・プロピレン共重合体: 60<br>シンジオタクティックポリプロピレン: 40      | 11.8        | 78.2       | 120.3      | 2.7         | 77               | 67.5                  |

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

C08K 5/14

C08L 23/14

識別記号

FI

C08K 5/14

C08L 23/14

シーコード(参考)

(72)発明者 瀧 本 和 幸

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
 三井化学株式会社内

(72)発明者 木 津 巧 一

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4F070 AA15 AA16 AB11 AC05 AC56  
 AE08 GA04 GA05  
 4F071 AA20 AF22 AF26 AF30 AF45  
 AH19 BA01 BB05 BB06 BC01  
 BC07  
 4J002 BB12X BB14W GC00  
 4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A  
 AC09A AC10A AC19A AC20A  
 AC27A AC28A AC49A BA00A  
 BA01B BB00B BB01B BC12B  
 BC13B BC14B BC25B EB01  
 EB02 EB03 EB04 EB05 EB06  
 EB07 EB08 EB09 EB10 EB11  
 EB12 EB13 EB14 EB15 EB16  
 EC04 EC05 FA02 GA04 GA06  
 GA12 GA19  
 4J128 AA01 AB00 AB01 AC01 AC09  
 AC10 AC19 AC20 AC27 AC28  
 AC49 AD00 BA00A BA01B  
 BB00B BB01B BC12B BC13B  
 BC14B BC25B EB01 EB02  
 EB03 EB04 EB05 EB06 EB07  
 EB08 EB09 EB10 EB11 EB12  
 EB13 EB14 EB15 EB16 EC04  
 EC05 FA02 GA04 GA06 GA12  
 GA19